BEITRÄGE ZUR CHEMIE

DES

PHENANTHRENS UND FLUORENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

KARL BAUER

AUS HEIMERDINGEN OA. LEONBERG.

TÜBINGEN

DRUCK VON H. LAUPP JR

1905.

Von der Fakultät angenommen am 1. August 1905.

Meinem lieben Vater

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0070

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. J. Schmidt in Stuttgart ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. J. Schmidt für das rege Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für die ausserordentlich liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat, die er mir dabei unausgesetzt zu teil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Theoretischer Teil.

Seite

Einleitung. Zweck der vorliegenden Arbeit 1
Ergebnisse der vorliegenden Arbeit 4
Tabellarische Uebersicht der im experimentellen Teil ausführlich beschriebenen Verbindungen 11

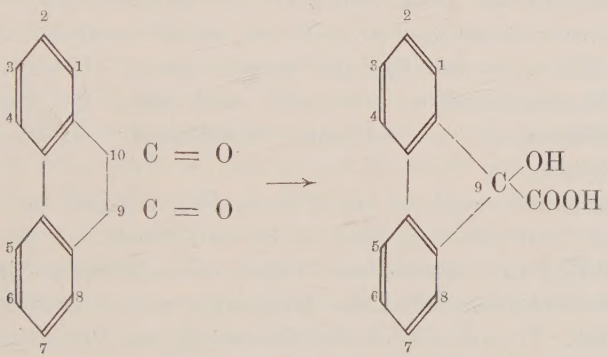
Experimenteller Teil.

I. Kapitel. Ueberführung von Nitroderivaten des Phenanthrenchinons in Nitroderivate des Fluorens 14
a) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Nitrophenanthrenchinon . 14
b) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 4-Nitrophenanthrenchinon . 17
c) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2,7-Dinitrophenanthrenchinon 22
d) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 4,5-Dinitrophenanthrenchinon 28
II. Kapitel. Ueberführung von Brom- und Bromnitroderivaten des Phenanthrenchinons in Brom- und Bromnitroderivate des Fluorens 32
a) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Bromphenanthrenchinon 32
b) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2, 7-Dibromphenanthrenchinon 36
c) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon 39
Anhang. Ueberführung des Phenanthrenchinons in Diphenylenglykolsäure 42
III. Kapitel. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivate 44
Fluorenonnitrat 44
2, 7-Dinitrofluorenon 45
2, 6, 7-Trinitrofluorenon 46
2, 6, 7-Triamidofluorenalkohol 49
2, 6, 7-Triamidofluorenon 50
IV. Kapitel. Ueber die Einwirkung von Brom auf Fluoren und Fluorenon 51
2, 7-Dibromfluoren 51
2, (6?), 7-Tribromfluoren 52
Fluorenondibromid 53
2-Brom- und 2, 7-Dibromfluorenon 54
2, (6?), 7-Tribromfluorenon 55

Theoretischer Teil.

Einleitung. Zweck der vorliegenden Arbeit.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wässeriger Kali- oder Natronlauge Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-carbonsäure) entsteht, entsprechend dem Schema [1])



Hierbei findet eine ähnliche Umlagernng statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure [2]), oder von β-Naphtochinonen in Oxindencarbonsäuren [3]). Hingegen führt die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon zu Diphensäure [4]) oder, wie

1) Zur Erläuterung der Nomenklatur sei sogleich bemerkt, dass für alle im Nachfolgenden gebrauchte Namen die Haftstellen der Substituenten am Phenanthren- und am Fluorenkern in der üblichen Weise durch Zahlen bezeichnet werden, wie sie den obigen Formeln beigefügt sind.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1868 [1886].

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2890; **21**, 2719 [1888].

4) R. Anschütz und G. Schultz, Ann. d. Chem. **196**, 50 [1879].

vor kurzem R. Meyer und O. Spengler[1]) gefunden haben, zu komplizierten Verbindungen.

In den letzten Jahren hat der enge Zusammenhang zwischen Phenanthren und den wichtigen Opiumalkaloiden Morphin und Codein verschiedenen Forschern die Anregung zu eifrigen Studien in der Phenanthrenreihe gegeben. So haben J. Schmidt und seine Schüler durch Nitrierung[2]) und Bromierung[3]) des Phenanthrenchinons eine grössere Anzahl von Phenanthrenchinonabkömmlingen dargestellt und deren Konstitution aufgeklärt.

Es war wünschenswert, eingehend zu untersuchen, ob sich diese Verbindungen in ähnlicher Weise durch Behandeln mit wässeriger Kali- oder Natronlauge in Fluorenabkömmlinge überführen lassen wie das Phenanthrenchinon selbst, und ich habe mich auf Veranlassung von Herrn Privatdozenten Dr. J. Schmidt zunächst dieser Aufgabe unterzogen.

Sie war um so verlockender, als sie von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse bot. Einmal lag die Möglichkeit vor, nicht nur die entsprechenden Diphenylenglykolsäuren zu erhalten, sondern auch durch weiteren Abbau derselben eine grössere Anzahl von anderen Fluorenabkömmlingen zu gewinnen, deren Konstitution sogleich aus ihrer Bildungsweise abgeleitet werden konnte. Diese Bereicherung der Fluorenchemie ist erwünscht, weil bisher die Anzahl der Fluorenabkömmlinge von bekannter Konstitution verhältnismässig gering geblieben ist.

Die direkte Gewinnung von Fluorenabkömmlingen aus Fluoren ist, wie ich noch näher darlegen werde, wiederholt mit mehr oder weniger Erfolg von verschiedenen Seiten versucht worden, die Konstitution der erhaltenen Produkte blieb aber in den meisten Fällen unaufgeklärt. Für die synthetische Gewinnung von Fluorenabkömmlingen kommen zwei Methoden in Betracht: die eine beruht auf der Ueberführung geeigneter Diphensäurederivate in solche des Fluorenons durch Kohlensäureabspaltung[4]), die andere basiert auf dem Uebergang von o-Aminobenzophenon in Diphenylenketon durch Diazotierung und geeignete Eliminierung der Diazogruppe[5]):

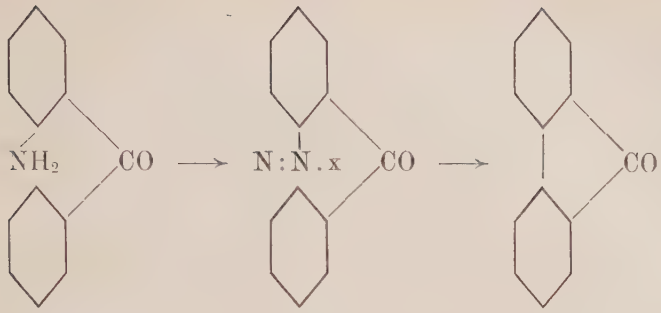
1) R. Meyer und O. Spengler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38** [1905]. 440, 950.

2) J. Schmidt u. Mitarbeiter, Ber. **36** [1903] 3726, 3730, 3734, 3738, 3745.

3) Ber. **37** [1904] 3551, 3556, 3558, 3567, 3571.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 187 [1873].

5) Ueber weitere Versuche zur Synthese von Fluorenabkömmlingen vgl. man Diels und Bunzel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1486 [1905].

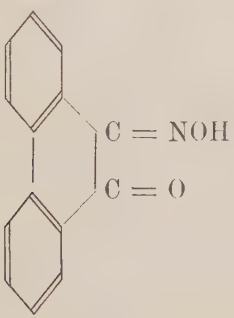


Beide Methoden haben keine ausgedehntere Verwendung gefunden, was teils in der verhältnismässig schwierigen Beschaffung der Ausgangsmaterialien, teils in dem mitunter wenig glatten Verlauf der Synthesen seine Erklärung findet.

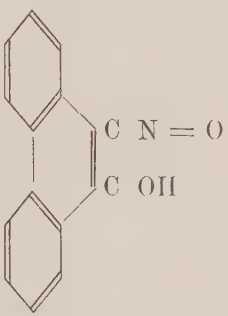
Für die Chemie der Phenanthrenreihe hat die eben bezeichnete Aufgabe insofern Bedeutung, als die Lösung derselben Antwort auf eine naheliegende Frage bringen musste; nämlich auf die Frage, stellt der Uebergang von der Phenanthren- in die Fluorenreihe, welcher beim Behandeln des Phenanthrenchinons mit wässeriger Kali- oder Natronlauge eintritt, eine für Verbindungen vom Typus des Phenanthrenchinons allgemein gültige Reaktion dar oder nicht, und wie wird dieselbe gegebenenfalls durch Substituenten, die in das Molekül des Phenanthrenchinons eingetreten sind, beeinflusst?

Diese Frage verdient Interesse mit Rücksicht auf Untersuchungen, welche zur Zeit Herr Dr. J. Schmidt über Tautomerieerscheinungen beim Phenanthrenchinonmonoxim (und seinen Substitutionsprodukten) ausführt. Das Phenanthrenchinonmonoxim (gleiches gilt für die Monoxime der substituierten Phenanthrenchinone) zeigt Tautomerie im Sinne der beiden Formeln I und II.

I



II



Nach Formel I ist es ein wahrer Abkömmling des Phenanthrenchinons, hat also ganz die Bindungsverhältnisse wie dieses, d. h. die einfache „Brückenbindung“; es steht zu erwarten, dass es beim Behandeln mit wässeriger Kali- oder Natronlauge zunächst in Hydroxylamin und Phenanthrenchinon gespalten und dass letzteres dann in Diphenylenglykolsäure übergeführt wird.

Nach Formel II ist es ein Abkömmling des Phenanthrens, hat also wie dieses die „doppelte Brückenbindung“, und es steht zu erwarten, dass beim Behandeln mit wässeriger Kali- oder Natronlauge wie beim Phenanthren selbst das Ringsystem keinerlei Veränderung erleidet. Tatsächlich tritt beim Behandeln des Phenanthrenchinonmonoximes (und seiner Substitutionsprodukte) mit Kali- oder Natronlauge nur Bildung des Alkalisalzes, aber keinerlei Veränderung des Ringsystemes ein.

Um aus diesem Verhalten einen Schluss ziehen zu können auf die Formel, welche dem Phenanthrenchinonoxim in alkalischer Lösung zukommt, war es eben notwendig, das Verhalten des Phenanthrenchinons und seiner Substitutionsprodukte gegen wässerige Kali- oder Natronlauge genau kennen zu lernen.

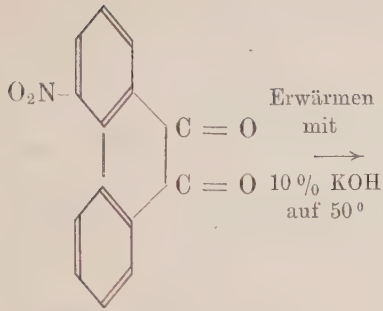
Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Die wichtigsten Resultate, welche die vorliegende Arbeit geliefert hat, fasse ich kurz folgendermassen zusammen.

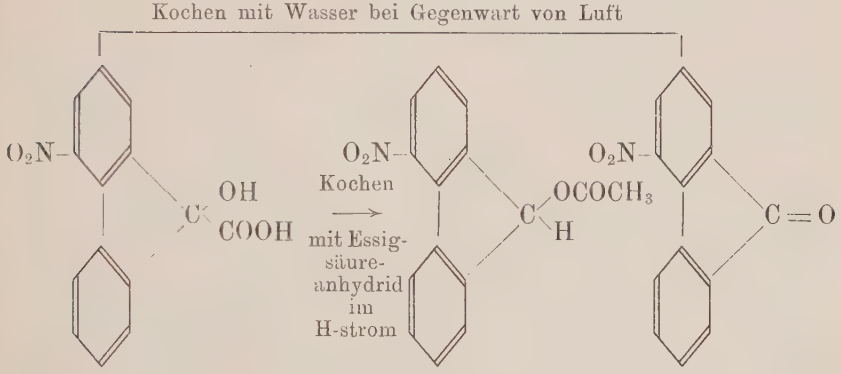
1) Alle zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen, nämlich 2-Nitro-, 4-Nitro-, 2,7-Dinitro-, 4,5-Dinitro-, 2-Brom-, 2,7-Dibrom-, 2,7-Bromnitro-Phenanthrenchinon werden durch wässerige Kali- oder Natronlauge im gleichen Sinne wie das Phenanthrenchinon verändert, das heisst in die entsprechenden Diphenylenglykolsäuren übergeführt.

Diese können zu weiteren Fluorenderivaten abgebaut werden. Meist liefern sie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Ausschluss von Luft zufolge Abspaltung von Kohlendioxyd das Acetylderivat des entsprechenden Fluorenalkohols; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit Wasser oder mit Alkalien bei Gegenwart von Luft zufolge Abspaltung von Kohlendioxyd und gleichzeitiger Oxydation das entsprechende Fluorenketon (Fluorenon).

Für das 4-Nitrophenanthrenchinon zum Beispiel lässt sich diese Stufenfolge von Reaktionen durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



4-Nitrophenanthren-chinon.



4-Nitrodiphenylen-glykolsäure

Acetylderivat vom 4-Nitrofluoren-Alkohol

4-Nitrofluorenon.

Die in Frage kommende Reaktion hat also für die Substitutionsprodukte des Phenanthrenchinons ganz allgemeine Gültigkeit. Es liegt hier ein Uebergang von der Phenanthren- in die Fluorenreihe vor, der es, wie die Tabelle auf S. 10—13 zeigt, ermöglichte, eine grössere Anzahl von Fluorenabkömmlingen aus den genannten Phenanthrenchinonderivaten zu gewinnen.

Die meisten dieser Fluorenabkömmlinge waren bisher noch nicht bekannt, von den wenigen übrigen war die Konstitution fraglich geblieben und ergab sich aus ihrer nunmehrigen Darstellung aus Phenanthrenchinonderivaten von bekannter Konstitution. Die erhaltenen Nitro- und Bromfluorenone konnten jeweils durch mehrere Derivate (Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon) näher charakterisiert werden.

2) Der Einfluss von in das Molekül des Phenanthrenchinons

eingetretenen Substituenten auf den Verlauf der Reaktion macht sich in sehr deutlicher Weise geltend.

Die Anwesenheit von Nitrogruppen erleichtert den Reaktionsverlauf, wie aus folgenden Tatsachen hervorgeht.

Der Uebergang in die Fluorenreihe durch Behandeln mit 10-prozentiger wässeriger Kalilauge erfolgt beim: Phenanthrenchinon ziemlich schwer, erst bei 80°; 2- und 4-Nitrophenanthrenchinon leichter, bei 50° bezw. 65°; 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon am leichtesten, bei 15° bezw. 8°.

Auch die Anwesenheit von Brom scheint den Reaktionsverlauf zu erleichtern, doch macht sich hier der Einfluss nicht in derartig deutlicher Weise geltend wie bei den Nitrogruppen und lässt sich deshalb auch nicht so exakt feststellen.

3) Der lockernde Einfluss, den die Nitrogruppen im Molekül des Phenanthrenchinons ausüben, lässt sich auch bei den Diphenylenglykolsäuren konstatieren. Die Beständigkeit derselben nimmt mit dem Vorhandensein von Nitrogruppen ab: Diphenylenglykolsäure ist verhältnismässig recht beständig, 2- und 4-Nitrodiphenylenglykolsäure sind weniger beständig, 2,7- und 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure sind am wenigsten beständig.

4) Wendet man die hier gesammelten Erfahrungen in der oben angedeuteten Weise auf das Phenanthrenchinonmonoxim und seine Substitutionsprodukte an, die durch 10prozentige Kali- oder Natronlauge nicht in Fluorenabkömmlinge, sondern nur in Alkalisalze verwandelt werden, so gelangt man zu dem Schluss, dass Phenanthrenchinonmonoxim durch Alkalihydroxyde in das desmotrop-isomere Nitrosophenanthrol (Formel II S. 3) übergeführt wird. Dafür sprechen auch andere Erscheinungen[1]), auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

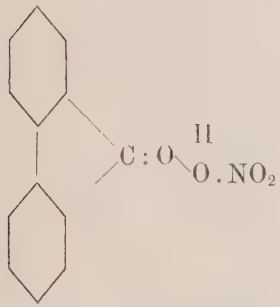
5) Nachdem aus den genannten Abkömmlingen des Phenanthrenchinons die entsprechenden Nitro- und Bromderivate des Fluorenons erhalten worden waren, lag der Wunsch nahe, dieselben in bequemerer Weise durch Nitrierung bezw. Bromierung des Fluorenons oder Fluorens zu gewinnen. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon sowie die von Brom auf Fluoren und Fluorenon eingehenden Studien unterzogen.

a) Die Einwirkung von überschüssiger konz. Salpetersäure spez. Gew. 1,45) auf Fluorenon bei 0° liefert eine Verbindung,

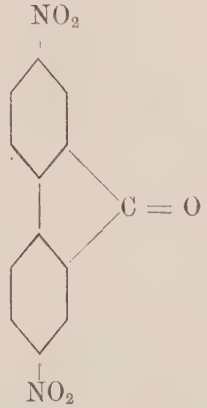
1) Gütige Privatmitteilung von Herrn Dr. J. Schmidt.

deren Verhalten keinen Zweifel darüber lässt, dass sie ein Nitrat des Fluorenons (Formel I), also ein Analogon zu dem von Kehrmann[1]) und Mattison bereiteten Mononitrat des Phenanthrenchinons darstellt.

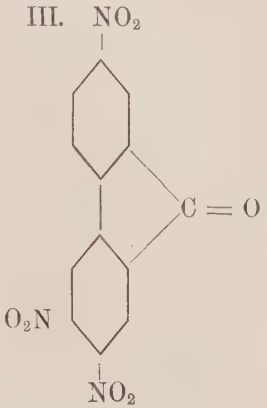
I.



II.



III.



b) Durch Erhitzen des Fluorenons mit roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) entsteht, wie schon vor längerer Zeit G. Schultz[2]) gefunden hat, der Hauptsache nach 2,7-Dinitrofluorenon (Formel II).

4-Nitrofluorenon sowie 4,5-Dinitrofluorenen, nach denen ich eifrig suchte, konnten unter den in verschiedener Weise hergestellten Nitrierungsprodukten nicht aufgefunden werden.

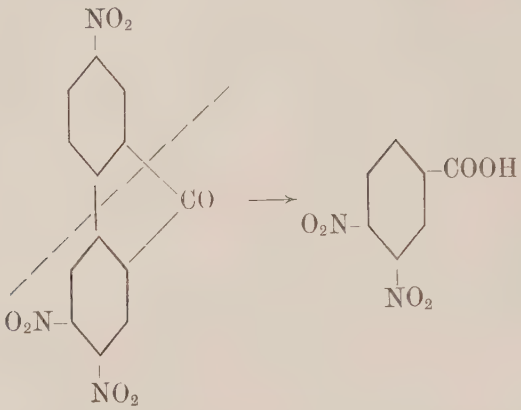
Es unterscheidet sich also der Verlauf der energischen Nitrierung beim Fluorenon und Phenanthrenchinon, der zur Bildung symmetrischer Dinitroprodukte führt, insofern, als im ersteren Falle die Nitrogruppen nur die Stellungen 2 und 7, im letzteren Falle[3]) aber auch die Stellungen 4 und 5 aufsuchen.

c) Beim Kochen von Fluorenon mit einem Gemisch von roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew, 1,52) und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine bisher unbekannt gewesene Verbindung, für die sich nachweisen liess, dass sie das 2-, 6-, 7-Trinitrofluorenon (Formel III) darstellt.

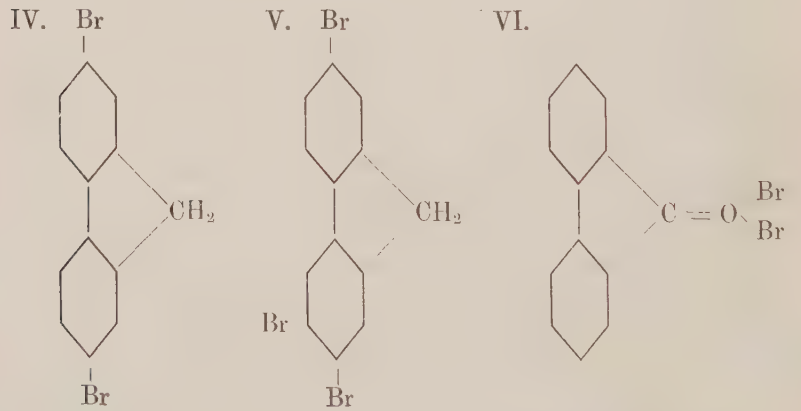
Dieser Nachweis gründet sich darauf, dass sich die Verbindung auch durch weitere Nitrierung von 2,7-Dinitrofluorenon bildet, und

1) Ber. **35**, 343 [1902].
2) G. Schultz, Ann. **203**, 104 [1880].
3) J. Schmidt, Ber. **36**, 3726 [1903].

dass sie bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat 3,4-Dinitrobenzoësäure liefert.



6) Durch Bromieren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Ausschluss des direkten Sonnenlichts entsteht eine Verbindung, die schon vor längerer Zeit F i t t i g und S c h m i t z [1]) als β-Dibromfluoren beschrieben haben. Bei der Oxydation desselben erhält man das gleiche Dibromfluorenon wie aus 2,7-Dibromphenanthrenchinon. Damit ist erwiesen, dass im β-Dibromfluoren und dem ihm entsprechenden β-Dibromfluorenon die Bromatome die Stellen 2 und 7 einnehmen (Formel IV).



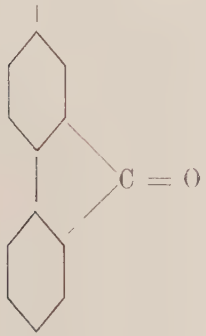
Wird Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes bromiert, so erhält man ein Tribrom-

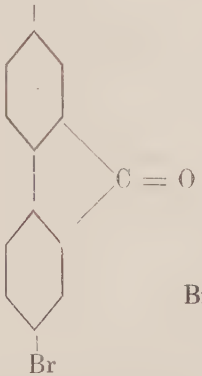
1) Ann. **193**, 137.

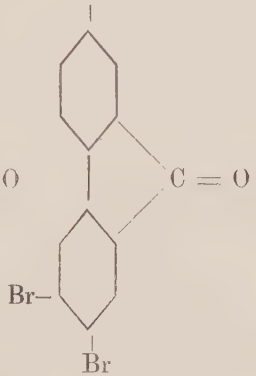
fluoren von Schmp. 200°. Für zwei der Bromatome konnte nachgewiesen werden, dass sie an den Stellen 2 und 7 haften, für das dritte Bromatom ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, aber nicht mit voller Sicherheit die Stellung 6. Ich bezeichne deshalb die Verbindung als 2 (6?), 7-Tribromfluoren (Formel V).

7) Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf mit wenig Wasser vermischtes Fluorenon bei niedriger Temperatur liefert ein Dibromadditionsprodukt. Unter Berücksichtigung der zahlreichen, meist der Neuzeit entstammenden Arbeiten „über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs", sowie der Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung wieder Brom abspaltet, kommt man zu dem Schluss, dass sie die Formel VI hat. Die Verbindung, ein Analogon zu dem vor kurzem von J. Schmidt und E. Junghans[1]) beschriebenen Phenanthrenchinondibromid, ist also als Fluorenondibromid zu bezeichnen.

8) Die Einwirkung von Brom (3 Atome) auf die wässerige Suspension des Fluorenons bei 100° im zugeschmolzenen Rohr liefert die gleiche Verbindung, wie sie aus 2-Bromphenanthrenchinon erhalten werden kann, also 2-Bromfluorenon (Formel VII).

VII. 

VIII. 

IX. 

Bei Einwirkung von Brom (5 Atome) auf die wässerige Suspension des Fluorenons bei 150—160° entsteht das zuerst von Holm[2]) dargestellte β-Dibromfluorenon; es konnte auch aus 2,7-Dibromphenanthrenchinon erhalten werden, ist also als 2,7-Dibromfluorenon (Formel VIII) zu bezeichnen.

1) Ber. **37**, 3556 [1904].
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1081 [1883].

Durch weitere Bromierung des 2,7-Dibromfluorenons oder durch Oxydation des unter 6 genannten Tribromfluorens erhält man eine Verbindung, in der höchst wahrscheinlich das 2, (6 ?), 7-Tribromfluorenon (Formel IX) vorliegt.

Der leichteren Uebersicht halber stelle ich in der nachfolgenden Tabelle die von mir erhaltenen Verbindungen, welche man im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben findet, zusammen.

Tabellarische Uebersicht der im experimentellen Teil ausführlich beschriebenen Verbindungen.

Nr.	Name und Formel	Schmelzpunkt	Gewinnung
1	2-Nitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_9O_5N$.	160—161° u. Z.	Durch Behandeln von 2-Nitrophenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge bei 65°.
2	Acetylderivat des 2-Nitrofluorenalkohols, $C_{15}H_{11}O_4N$.	155–156°.	Durch Erwärmen von 2-Nitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom.
3	2-Nitro-9-dioxyfluoren? $C_{13}H_9O_4N$.	129—130°.	Beim Erhitzen von 2 mit rauchender Salzsäure.
4	4-Nitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_9O_5N$.	156—158°.	Durch Behandeln von 4-Nitrophenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge bei 50°.
5	Acetylderivat des 4-Nitrofluorenalkohols, $C_{15}H_{11}O_4N$.	112—113°.	Analog wie bei 2.
6	4-Nitro-9-dioxyfluoren?	105—107°.	Beim Erhitzen von 4 mit rauchender Salzsäure.
7	4-Nitrofluorenon, $C_{13}H_7O_3N$.	173–174°.	Durch Erhitzen der 4-Nitrodiphenylenglykolsäure mit Wasser.
8	-Oxim, $C_{13}H_8O_3N_2$.	255—256° u. Z.	Aus 4-Nitrofluorenon und Hydroxylaminchlorhydrat.
9	-Semicarbazon, $C_{14}H_{10}O_3N$.	Schmilzt noch nicht bei 350°.	Aus 4-Nitrofluorenon und Semicarbazidchlorhydrat.
10	2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_7N_2$.	ca. 280° u. Z.	Durch Digerieren von 2,7 Dinitrophenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge bei 15°.
11	Acetylderivat des 2,7-Dinitrofluorenalkohols, $C_{15}H_{10}O_6N_2$.	244°.	Analog wie bei 2.
12	2,7-Dinitrofluorenalkohol, $C_{13}H_8O_5N_2$.	212°.	Durch Verseifen des Acetylderivates mit konzentrierter Salzsäure.

Nr.	Name und Formel	Schmelzpunkt	Gewinnung
13	2,7-Dinitrofluorenon, $C_{13}H_6O_5N_2$.	290°	a) Durch Erhitzen von 10 mit Essigsäureanhydrid oder mit Wasser bei Gegenwart von Luft. b) Durch Nitrieren von Fluorenon mit roter rauchender Salpetersäure in der Hitze.
14	- Oxim, $C_{13}H_7O_5N_3$.	285—286° u. Z.	Analog wie bei 8.
15	- Phenylhydrazon, $C_{19}H_{12}O_4N$.	263—264° u. Z.	Aus 2,7 - Dinitrofluorenon und salzsaurem Phenylhydrazin.
16	-Semicarbazon, $C_{14}H_9O_5N_5$.	Schmilzt noch nicht bei 350°.	Analog wie bei 8.
17	2,6, 7-Trinitrofluorenon, $C_{13}H_5O_7N_3$.	180—181°.	Durch Nitrieren von Fluorenon mit einem Gemisch von roter rauchender Salpetersäure und konzentr. Schwefelsäure.
18	- Oxim, $C_{13}H_6O_7N_4$.	260° u. Z.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
19	- Phenylhydrazon, $C_{19}H_{11}O_6N_5$.	276° u. Z.	
20	-Semicarbazon, $C_{14}H_9O_7N_6$.	299° u. Z.	
21	Chlorhydrat vom 2, 6, 7-Triamidofluorenalkohol, $C_{13}H_{13}ON_3 . 3HCl$.	—	Durch Reduktion des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons mit Zinn und Salzsäure.
22	Pikrat des 2, 6, 7 - Triamidofluorenalkohols, $C_{13}H_{13}ON_3 . 3C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.	Zersetzt sich allmählich von 175° ab.	Durch Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit wässeriger Pikrinsäurelösung.
23	2, 6, 7-Triamidofluorenon.	198° u. Z.	Aus 21 durch Zersetzung mit Alkalihydroxyden.
24	4,5 -Dinitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_7N_2$.	ca. 140° u. Z.	Durch Digerieren von 4,5-Dinitrophenanthrenchinon mit 10 %iger Kalilauge bei 8°.
25	Acetylderivat des 4,5 - Dinitrofluorenalkohols, $C_{15}H_{10}O_6N_2$.	220—221°.	Analog wie bei 2.
26	4,5 - Dinitrofluorenalkohol, $C_{13}H_8O_5N_2$.	201—202°.	Aus 25 durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure.
27	4,5 - Dinitrofluorenon, $C_{13}H_6O_5N_2$.	Ist bei 350° noch nicht geschmolzen	Durch Erhitzen von 24 mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Luft.
28	- Oxim, $C_{13}H_7O_5N_3$.	267—268°.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
29	-Phenylhydrazon, $C_{19}H_{12}O_4N_4$.	241° u. Z.	
30	-Semicarbazon, $C_{14}H_9O_5N_5$.	288° u. Z.	
31	2-Bromdiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_9BrO_3$.	213° u. Z.	Durch Erwärmen von 2-Bromphenanthrenchinon mit 10 %iger Kalilauge auf 80—90°.
32	Acetylderivat des 2-Bromfluorenalkohols, $C_{15}H_{11}O_2Br$.	70—72°.	Analog wie bei 2.

Nr.	Name und Formel	Schmelzpunkt	Gewinnung
	2-Bromfluorenalkohol, $C_{13}H_9OBr$.	100—102°.	Durch Erhitzen des Acetylderivates mit konzentr. Salzsäure.
33	2-Bromfluorenon, $C_{13}H_7OBr$.	134°.	a) Durch längeres Kochen von 2-Bromphenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge. b) Durch Erhitzen von Fluorenon mit Wasser und Brom auf 100°.
34	-Oxim, $C_{13}H_8ONBr$.	194—195°.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
35	-Phenylhydrazon, $C_{19}H_{13}N_2Br$.	148°.	
36	-Semicarbazon, $C_{14}H_{10}ON_3Br$.	ca. 235°.	
37	2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_3Br_2$.	280° u. Z.	Durch Erwärmen von 2,7-Dibromphenanthrenchinon mit 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbade.
38	2,7-Dibromfluorenon, $C_{13}H_6OBr_2$.	202°.	a) Durch längeres Kochen des 2,7-Dibromphenanthrenchinons mit 10%iger Kalilauge. b) Durch Erhitzen von Fluorenon mit Wasser und Brom auf 150 bis 160°.
39	-Oxim, $C_{13}H_7ONBr_2$.	235° u. Z.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
40	-Phenylhydrazon, $C_{19}H_{12}N_2Br_2$.	192—193°.	
41	-Semicarbazon, $C_{14}H_9N_3Br_2$.	Zersetzt sich von 240° ab.	
42	2-Brom-7-Nitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_5NBr$.	230° u. Z.	Durch Erwärmen von 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade.
43	2-Brom-7-nitrofluorenon, $C_{13}H_6O_3NBr$.	ca. 230°.	a) Durch Kochen von 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge. b) Durch Nitrieren von 2-Bromfluorenon.
44	-Oxim, $C_{13}H_7O_3N_2Br$.	249° u. Z.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
45	-Phenylhydrazon, $C_{19}H_{12}O_2N_3Br$.	245° u. Z.	
46	-Semicarbazon, $C_{14}H_9O_3N_4Br$.	Schmilzt noch nicht bei 350°.	
47	2,7-Dibromfluoren, $C_{13}H_8Br_2$.	164°.	Durch Bromieren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Ausschluss von direktem Sonnenlicht.
48	2,(6?),7-Tribromfluoren, $C_{13}H_7Br_3$.	200°.	Durch Bromieren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Mitwirkung von direktem Sonnenlicht.

Nr.	Name und Formel	Schmelzpunkt	Gewinnung
49	2,(6?),7-Tribromfluorenon, $C_{13}H_5OBr_3$.	180 – 181°.	a) Durch Oxydation von 2,(6?),7-Tribromfluoren. b) Durch weiteres Bromieren von 2,7-Dibromfluorenon.
50	-Oxim, $C_{13}H_6ONBr_3$.	243° u. Z.	wie beim 2,7-Dinitrofluorenon.
51	-Phenylhydrazon, $C_{19}H_{11}N_2Br_3$.	227° u. Z.	
52	-Semicarbazon, $C_{14}H_8ON_3Br_3$.	Schmilzt noch nicht bei 350°.	
53	Fluorenondibromid, $C_{13}H_8OBr_2$.	—	Durch Einwirkung von Brom auf mit wenig Wasser vermischtes Fluorenon bei 0°.
54	Fluorenonnitrat, $C_{13}H_8OHNO_3$.	—	Durch Einwirkung von konzentr. Salpetersäure auf Fluorenon bei 0°.

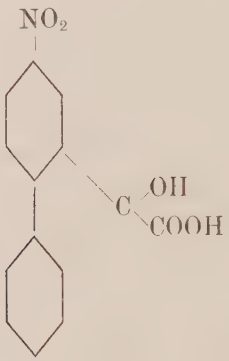
Experimenteller Teil.

I. Kapitel.

Ueberführung von Nitroderivaten des Phenanthrenchinons in Nitroderivate des Fluorens.

a) Fluorenabkömmlinge erhalten aus 2-Nitrophenanthrenchinon.

2-Nitrodiphenylenglykolsäure, 2-Nitro-9-oxy-fluoren-9-carbonsäure.



2-Nitrophenanthrenchinon, welches nach der von J. Schmidt und Kaempf[1]) gegebenen Vorschrift bereitet, und durch wiederholtes Umkrystallisieren sorgfältig gereinigt wurde, lässt sich in folgender Weise verhältnismässig glatt in die 2-Nitrodiphenylenglykolsäure überführen.

4 g 2-Nitrophenanthrenchinon werden mit 400 ccm 10prozentiger Kalilauge 20 Minuten lang in einem 65° warmen Wasserbade digeriert, wobei das Chinon grösstenteils in Lösung geht. Man filtriert durch Glaswolle und übersättigt das tiefbraunrote Filtrat nach

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3731 [1903].

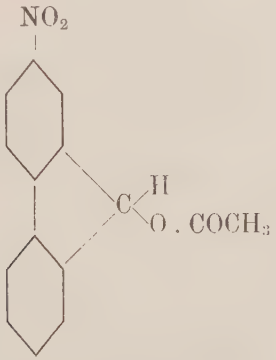
dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei fällt die Säure als gelbbraunes Pulver aus, welches zur Reinigung nach dem Abfiltrieren nochmals in verdünnter Sodalösung aufgenommen und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Man trocknet die gut ausgewaschene 2-Nitrodiphenylenglykolsäure im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, und erhält sie so in kleinen, zugespitzten, gelbbraunen Prismen, die bei 160—161° unter Zersetzung schmelzen.

0,1604 g Sbst.: 0,3626 g CO_2, 0,0512 g H_2O. —
0,2250 g Sbst.: 10,8 ccm N (22,5° 745 mm).

$C_{14}H_9O_5N$ Ber. C 61,99 H 3,32 N 5,16
Gef. C 61,65 H 3,54 N 5,33

Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in warmem Wasser, wird jedoch bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. In Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich ziemlich leicht, in Aethyl-Methylalkohol und Aceton sehr leicht. Sämtliche Lösungen sind braun gefärbt. Von kalten Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten wird sie mit tief braunroter Farbe gelöst; desgleichen von kalter konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen zunächst smaragdgrün und schliesslich tief blauviolett.

Acetylderivat des 2-Nitrofluorenalkohols.



Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 2-Nitrodiphenylenglykolsäure vollzieht sich schon beim Erwärmen derselben mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Der resultierende Alkohol wird sogleich acetyliert, und man gelangt so zu der in der Ueberschrift genannten Verbindung.

3 g 2-Nitrodiphenylenglykolsäure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang im Wasserbad erwärmt, und dabei wird fortwährend Wasserstoff in lebhaftem Strom durch die Flüssigkeit geleitet. Aus der auf den vierten Teil ihres ursprünglichen Volumens eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Acetylderivat als braungelbe Masse ab. Man erhält es durch Umkrystallisieren aus Eisessig in hellgelben Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

0,1474 g Sbst.: 0,3630 g CO_2, 0,0532 g H_2O
0,1360 g Sbst.: 6,8 ccm N (24°, 745 mm).

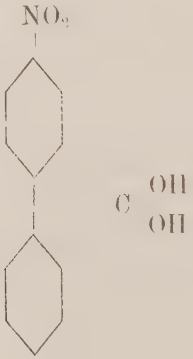
$C_{15}H_{11}O_4N$	Ber. C 66,91	H 4,09	N 5,20
	Gef. C 67,16	H 4,01	N 5,48.

Es gelang trotz vieler Bemühungen nicht, aus dem Acetylderivat durch Verseifen den 2-Nitrofluorenalkohol zu isolieren. Durch $1^1/_2$-stündiges Kochen des Acetylderivats mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler wurde eine Verbindung in braungelben Nadeln erhalten, die bei 129—130° schmolzen, und bei der Analyse nach dem Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz folgendes Ergebnis lieferten:

0,1516 g Sbst.: 0,3539 g CO_2, 0,0504 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für 2-Nitrofluorenalkohol:	
	$C_{13}H_9NO_3$	$C_{13}H_9NO_4$
% C 63,66	68,72	64,19
% H 3,69	3,96	3,70

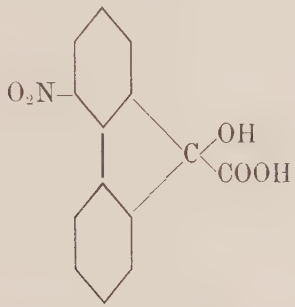
Die Analysenresultate deuten darauf hin, dass die Verbindung sich durch einen Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom von 2-Nitrofluorenalkohol unterscheidet; es scheint mir wahrscheinlich, dass ihr die Konstitutionsformel



zukommt, für welche ich allerdings keine Beweise erbringen konnte.

b) Fluorenabkömmlinge erhalten aus 4-Nitrophenanthrenchinon.

4-Nitrodiphenylenglykolsäure, 4-Nitro-9-oxy-fluoren-9-carbonsäure.



Das 4-Nitrophenanthrenchinon wird, wie ich in der Einleitung bereits hervorgehoben habe, weniger leicht durch Alkalihydroxyde angegriffen, wie das 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon. Als zum Beispiel 3 g desselben mit 300 ccm 10prozentiger Kalilauge digeriert wurden, erfolgte keinerlei Einwirkung, und die gesamte Menge liess sich unverändert zurückgewinnen. Andererseits aber erleidet es beim Kochen mit Alkalihydroxyden tiefgehende Zersetzung. Es ist deshalb notwendig, die nachfolgenden, durch viele Versuche ermittelten Bedingungen aufs genaueste einzuhalten, um die 4-Nitrodiphenylenglykolsäure in guter Ausbeute zu erhalten.

3 g reines 4-Nitrophenanthrenchinon [1]) vom Schmelzpunkt 175 bis 176° werden mit 300 ccm 10prozentiger Kalilauge zu einer feinen Paste verrieben. Dieselbe wird auf dem Wasserbade 20 Minuten lang auf 50° erwärmt (Temperatur in der Flüssigkeit nicht im Wasserbade gemessen). Man erhält eine hellbraune Lösung [2]), die nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Hierbei scheidet sich die 4-Nitrodiphenylenglykolsäure zunächst milchig ab, erstarrt aber alsbald zu feinen Nädelchen. Ausbeute 2,3 g. Sie wird nochmals in verdünnter Sodalösung aufgenommen, aus der Lösung mit

1) Ueber die Darstellung desselben vergleiche man J. Schmidt und A. Kämpf, Ber. **36**, 3731 [1903].

2) Wenn die Temperatur über 50° steigt, was sorgfältig zu vermeiden ist, so entsteht eine von Zersetzungsprodukten tief dunkelbraun gefärbte Lösung.

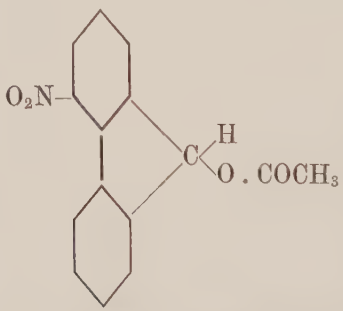
verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt, und im Vakuumexsikkator getrocknet. So erhält man sie in weissen Nadeln, die bei 156 bis 158° schmelzen.

0,2114 g Sbst.: 0,4774 g CO_2, 0,0692 g H_2O
0,2079 g Sbst.: 9,2 ccm N (21°, 743 mm).
$C_{14}H_9O_5N$ Ber. C 61,99 H 3,32 N 5,16
Gef. C 61,68 H 3,63 N 4,92.

Die Säure ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich bei sofortigem Abkühlen in fast weissen Nadeln ab; kocht man aber die wässerige Lösung einige Zeit, so tritt Zersetzung der Säure unter Bildung von 4-Nitrofluorenon ein [1]). Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Säure in Aether, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform schwer; zum Umkrystallisieren der Säure eignet sich Benzol am besten. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird die Säure mit schwach gelber, von kalter konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen zunächst intensiv grün, dann tief kornblumenblau.

Die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$Normal-Natronlauge gibt mit Silbernitrat einen gelblichroten, mit Bleiacetat einen hellgelben, mit Kupfersulfat einen hellgrünen krystallinischen Niederschlag von dem entsprechenden Metallsalze. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Silber.

Acetylderivat des 4-Nitrofluorenalkohols.



Dasselbe wird aus der Säure erhalten, indem man sie mit etwa der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom einige

1) Siehe Darstellung des 4-Nitrofluorenons.

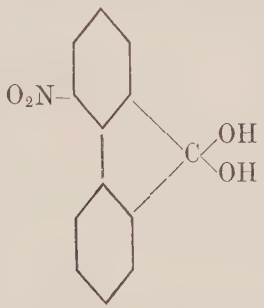
Zeit kocht. Das Acetylderivat, welches sich aus der auf ein kleines Volumen eingeengten Flüssigkeit abscheidet, wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weisse Blättchen, die bei 112—113° schmelzen, und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0,1792 g Sbst.: 0,4373 g CO_2, 0,0672 g H_2O
0,2351 g Sbst.: 11,3 ccm N (24°, 745 mm).
$C_{15}H_{11}O_4N$ Ber. C 66,91 H 4,09 N 5,20
Gef. C 66,55 H 4,16 N 5,27.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird das Acetylderivat verseift; der entstehende Alkohol scheint aber ähnlich wie der 2-Nitrofluorenalkohol sogleich ein Atom Sauerstoff aufzunehmen. Denn man erhält ein Produkt, das aus Alkohol in geblichweissen Nadeln vom Schmp. 105—107° krystallisiert, und bei der Analyse Zahlen liefert, die auf die Formel $C_{13}H_9NO_4$ und nicht, wie es der Alkohol verlangt, $C_{13}H_9NO_3$ stimmen.

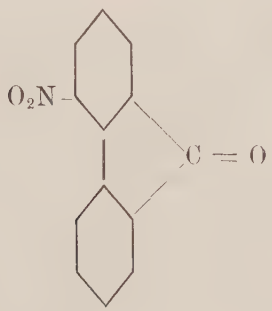
$C_{13}H_9NO_3$ Ber. C 68,72 H 3,96
$C_{13}H_9NO_4$ Ber. C 64,19 H 3,70
Gef. C 64,16 H 3,48.

Wahrscheinlich kommt dieser Verbindung die Konstitutionsformel



zu, nach welcher sie als 4-Nitro-9-dioxyfluoren anzusprechen wäre.

4-Nitrofluorenon.



Die Verbindung, die sich, wie ich mich besonders überzeugt habe (s. Kapitel III), durch direkte Nitrierung des Fluorenons nicht gewinnen lässt, kann dargestellt werden durch Erhitzen der 4-Nitrodiphenylenglykolsäure mit Wasser.

3 g der Säure werden mit 350 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei man zunächst eine klare, gelbgefärbte Lösung erhält. Alsbald beginnt die Zersetzung der Säure, und das entstehende Keton scheidet sich in gelben Flocken aus der Flüssigkeit ab. Man dampft dieselbe auf 150 ccm ein, und filtriert nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt ab. Dasselbe ist nicht einheitlich, sondern enthält neben dem Keton noch eine zweite Verbindung A, auf die ich später zurückkommen werde. Beide lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig trennen, da das Keton in Eisessig viel leichter löslich ist, als die Verbindung A.

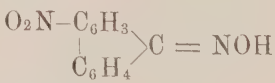
Man löst die gesamte Menge der Substanz in 500 ccm siedendem Eisessig auf. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten nur die Verbindung A ab. Das Filtrat von derselben wird auf 50 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert dann der Hauptsache nach 4-Nitrofluorenon aus. Es wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, bis es konstant bei 173—174° schmilzt.

0,1555 g Sbst.: 0,3930 g CO_2, 0,0452 g H_2O
0,2463 g Sbst.: 15 ccm N (27°, 740 mm).
$C_{13}H_7NO_3$ Ber. C 69,33 H 3,11 N 6,22
Gef. C 69,56 H 3,22 N 6,52.

Das 4-Nitrofluorenon wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen. Beim Uebergiessen desselben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine schmutzig grüne Lösung, die beim Erwärmen schmutzig braun wird.

Zur näheren Charakterisierung desselben wurden das Oxim und das Semicarbazon hergestellt.

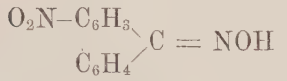
Oxim des 4-Nitrofluorenons.

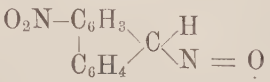


Man erhält es durch Kochen des 4-Nitrofluorenons mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung. Es bildet dunkelgrüne Nädelchen und schmilzt bei 255 bis 256° unter Zersetzung.

0,1428 g Sbst.: 15,4 ccm N (26°, 741 mm).
$C_{13}H_8N_2O_3$ Ber. N 11,66 Gef. N 11,66.

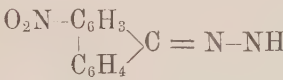
Es bleibt unentschieden, welche von den beiden Formeln

I. 

II. 

der Verbindung zukommt. Die für Nitrosoverbindungen so charakteristische grüne Farbe derselben ruft die Vermutung wach, dass hier das Desmotrop-isomere des Oxims von der Formel II vorliegen könnte, um so mehr als die Oxime der übrigen in dieser Arbeit behandelten Nitrofluorenone gelb sind. Allerdings zeigt die Verbindung die Liebermannsche Nitrosoreaktion nicht. Man erhält beim Erwärmen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol zunächst eine dunkelrotbraune, schliesslich eine violettrote Lösung; beim Verdünnen mit Wasser wird dieselbe grüngelb, und bei darrauffolgendem Uebersättigen mit Natronlauge hellrot. Die gleichen Farbenerscheinungen treten auf beim Erhitzen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure allein. In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit gelber Farbe auf, aus der Lösung wird sie durch verdünnte Schwefelsäure wieder in grünen Flocken abgeschieden.

Semicarbazon des 4-Nitrofluorenons.



0,4 g 4-Nitrofluorenon wurden in alkoholischer Suspension mit der wässerigen Lösung von 0,4 g Semicarbazidchlorhydrat 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde das Semicarbazon abfiltriert und zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Es bildet ein braunes Pulver, welches bei 350° noch nicht schmilzt.

0,1060 g Sbst.: 19,6 ccm N (27,5°, 744 mm).
$C_{14}H_{10}O_3N_4$ Ber. N 19,85, Gef. N 19,91.

Die vorstehend erwähnte Verbindung A,

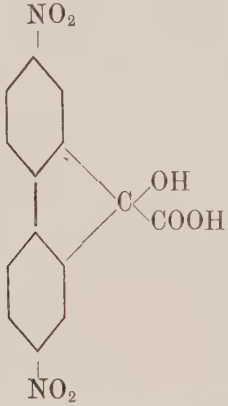
welche sich neben dem 4-Nitrofluorenon bei der Zersetzung der 4-Nitrodiphenylenglykolsäure durch Kochen mit Wasser bildet, krystallisiert aus Eisessig in goldgelben Nädelchen, schmilzt bei 300° und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich für dieselbe die Formel $C_{26}H_{11}N_2O_3$.

0,1812 g Sbst.: 0,5134 g CO_2, 0,0606 g H_2O.
0,1680 g Sbst.: 11,4 ccm N (25°, 742 mm).
$C_{26}H_{14}N_2O_3$ Ber. C 77,16 H 3,48 N 6,97
Gef. C 77,26 H 3,71 N 7,38.

Da die Substanz nur in geringer Menge entsteht, also sehr schwer zu beschaffen ist, mussten Versuche zur Aufklärung ihrer Konstitution unterbleiben. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit braunroter Farbe gelöst, beim Erwärmen wird die Lösung intensiv blutrot.

c) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2,7-Dinitrophenanthrenchinon.

2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure, 2,7-Dinitro-9-oxyfluoren-9-carbonsäure.



Es erforderte eine grosse Anzahl von Versuchen, bis das Verfahren zur Herstellung der 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure aus 2,7-Dinitrophenanthrenchinon ermittelt war. Denn einerseits wird das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich von verdünnter Kalilauge angegriffen; andererseits aber ist die 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure gegen verdünnte Kalilauge ziemlich empfindlich und wird von derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei höherer Temperatur aber ausserordentlich rasch zersetzt. Aus diesem Grunde ist die Durchführung der Reaktion bei höherer Temperatur ausgeschlossen; man muss vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, nicht mehr als 5 g 2,7-Dinitrophenanthrenchinon auf einmal in Angriff nehmen und, wenn die Reaktion sich vollzogen hat, die Säure so rasch wie möglich aus der Reaktionsflüssigkeit isolieren. Selbst dann ist die Ausbeute noch verhältnismässig gering.

Man verfährt also folgendermassen:

5 g sehr fein pulverisiertes 2,7-Dinitrophenanthrenchinon [1]) werden mit 500 ccm 10prozentiger Kalilauge 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sich das Chinon zunächst in eine grüne Masse verwandelt, von der beträchtliche Mengen noch nach Beendigung der Reaktion vorliegen. Man übersättigt sogleich die Flüssigkeit, in welcher die grüne Masse suspendiert ist, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, trennt den braunen Niederschlag durch Abgiessen von der Hauptmenge der Flüssigkeit und filtriert ihn möglichst rasch an der Saugpumpe. Hierauf wird er mit 20prozentiger Sodalösung digeriert, wobei ein grüngelbes Produkt [2]) ungelöst bleibt, und die alkalische Flüssigkeit sogleich in überschüssige verdünnte Schwefelsäure einfiltriert. Die sich nunmehr in weissen Nädelchen ausscheidende 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure wird rasch abgesogen, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei sie sich bisweilen schwach gelb färbt. Ausbeute: 0,8 g. Die so erhaltene Säure ist sogleich analysenrein.

0,2172 g Sbst.: 0,4214 g CO_2, 0,0680 g H_2O
0,1683 g Sbst.: 13,4 ccm N (19°, 745 mm).
$C_{14}H_8N_2O_7$ Ber. C 53,16 H 2,54 N 8,86.
Gef. C 52,91 H 2,61 N 8,93.

Die 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure färbt sich, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei ca. 130° rotbraun, wird bei weiterem Erhitzen dunkler, und schmilzt schliesslich bei ca. 280° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit. Sie hat einen intensiv bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem Wasser und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Sie ist ziemlich schwer löslich in

1) Die Darstellung desselben erfolgte nach den Angaben von J. Schmidt und A. Kämpf, Ber. **36**, 3738 [1903].

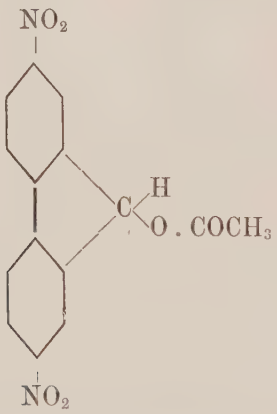
2) Dieses, in Soda unlösliche, grüngelbe Produkt scheint nichts anderes, als das 2,7-Dinitrophenanthrenchinhydron zu sein, denn es geht an der Luft ausserordentlich leicht, meist schon während des Filtrierens, unter allmählicher Gelbfärbung in ein Produkt über, das sich mit Sicherheit als 2,7-Dinitrophenanthrenchinon charakterisieren liess. (Man vergl. J. Schmidt und A. Kämpf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3738 [1903].) Es krystallisierte aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp. 300—303°, gab bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure p, p'-Dinitrodiphensäure und lieferte bei der Analyse die nachfolgenden Resultate:

0,1596 g Sbst.: 0,3290 g CO_2, 0,0334 g H_2O
$C_{14}H_6N_2O_6$ Ber. C 56,37 H 2,01.
Gef. C 56,24 H 2,32.

Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, leicht in Aethylalkohol und Aceton. Die Lösungen sind zunächst schwach gelb, färben sich aber beim Stehen an der Luft, jedenfalls zufolge Oxydation, intensiv rotgelb. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich dabei gleichzeitig rotgelbe Flocken ab. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Säure mit braungelber Farbe aufgenommen, beim Erwärmen färbt sich die Lösung tief braun. In verdünnter Natronlauge löst sie sich zunächst ohne Färbung auf; die farblose Lösung wird aber beim Stehen an der Luft gelb und scheidet alsbald Zersetzungsprodukte in Gestalt gelber Flocken ab.

Vermischt man die frisch bereitete alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt im ersten Augenblick ein hellgelbes Silbersalz aus, das aber sehr rasch missfarbig wird und alsbald unter Abscheidung von Silber zerfällt.

Acetylderivat des 2,7-Dinitrofluorenalkohols, 2,7-Dinitro-9-acetoxylfluoren.



Man erhält dasselbe beim Erwärmen frisch bereiteter, vollkommen trockener 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid.

1,2 g der frisch bereiteten, trockenen Säure wurden mit 7 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine vollständig klare Lösung vorlag. Dieselbe wurde dann noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhalten. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Acetylderivat wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es bildet glänzende, gelblichweisse Nadeln, die bei

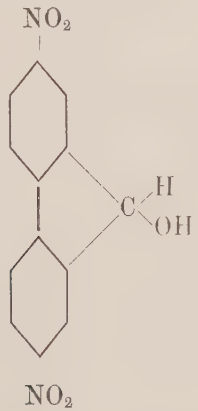
244° zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man dieselbe weiter, so tritt bei 247° lebhafte Gasentwicklung ein.

0,1627 g Sbst.: 0,3400 g CO_2, 0,0558 g H_2O
0,2498 g Sbst.: 20,5 ccm N (24°, 741 mm).
$C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 57,32 H 3,17 N 8,92
Gef. C 56,98 H 3,46 N 8,96.

Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer in Aether, Alkohol, Eisessig, leichter in Aceton, Benzol und Chloroform.

Es kommt häufig vor, dass man beim Erhitzen der 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid anstatt des eben beschriebenen Acetylderivates das gleich zu behandelnde 2,7-Dinitrofluorenon erhält. Die genauen Bedingungen, unter welchen das eintritt, kann ich nicht angeben. Nur das lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass es stets dann zur Bildung des Ketons kommt, — das ja wohl seine Entstehung der Oxydation von intermediär gebildetem Alkohol verdankt —, wenn die angewandte Säure noch Feuchtigkeit enthält, oder wenn sie nicht frisch bereitet, sondern schon mehrere Tage alt ist.

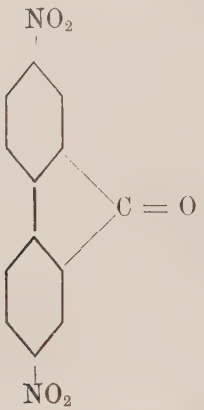
2,7-Dinitrofluorenalkohol, 2,7-Dinitro-9-oxyfluoren.



Derselbe wird erhalten durch Erhitzen des Acetylderivates mit rauchender Salzsäure. Er krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 212°, und geht sehr leicht, schon bei längerem Liegen an der Luft in feuchtem Zustande, in das 2,7-Dinitrofluorenon über.

0,1390 g Sbst.: 12,6 ccm N (21°, 744 ccm)
$C_{13}H_8O_5N_2$ Ber. N 10,29. Gef. N 10,10.

2,7-Dinitrofluorenon.



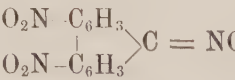
Erwärmt man 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure unter Durchleiten von Luft oder von Sauerstoffgas mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, oder kocht man dieselbe mit Wasser, so entsteht in glatter Ausbeute 2,7-Dinitrofluorenon. Es krystallisiert aus Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 290°.

0,1721 g Sbst.: 0,3636 g CO_2, 0,0360 g H_2O.
0,1618 g Sbst.: 15,2 ccm N (19°, 741 mm).
$C_{13}H_6N_2O_5$ Ber. C 57,77 H 2,22 N 10,37
Gef. C 57,61 H 2,32 N 10,52.

Dieses Nitrofluorenon ist, wie aus den Eigenschaften bestimmt hervorgeht, identisch mit dem von G. Schultz[1]) durch Nitrieren von Fluorenon erhaltenen Produkt, und wird die von ihm ermittelte Konstitution durch vorstehende Bildungsweise bestätigt.

Ich habe von demselben, da es bisher noch nicht durch Derivate näher charakterisiert worden ist, die nachfolgenden Verbindungen hergestellt.

Oxim des 2,7-Dinitrofluorenons.



0,3 g des Ketons wurden in 20 ccm Alkohol supendiert, und

1) G. Schultz, Ann. d. Chem. **203**, 103 [1880]. Kerp, Ber. **29**, 232 [1896]. A. Werner, Ann. d. Chem. **321**, 346 [1902].

mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheidet sich die Hauptmenge des Oxims ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in kleinen, hellgelben Nadeln, die bei 285—286° unter Zersetzung schmelzen.

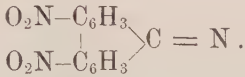
0,1424 g Sbst.: 0,2848 g CO_2, 0,0328 g H_2O.

0,1464 g Sbst.: 19,15 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{13}H_7O_5N_3$ Ber. C 54,73 H 2,45 N 14,73

Gef. C 54,55 H 2,56 N 14,53.

Phenylhydrazon des 2,7-Dinitrofluorenons.

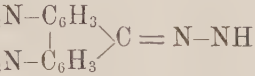


Wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des Ketons mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin. Wegen seiner geringen Löslichkeit reinigt man es am besten durch Auskochen mit Alkohol. Es bildet dunkelrote, glänzende Prismen, welche bei 263—264° unter Zersetzung schmelzen.

0,1983 g Sbst.: 27 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_2O_4N_4$ Ber. N 15,55. Gef. N 15,32.

Semicarbazon des 2,7-Dinitrofluorenons.



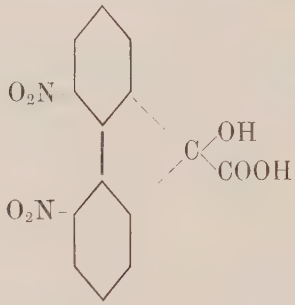
Aehnlich wie die vorstehenden Derivate durch Erhitzen des Fluorenons mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Suspension bereitet, krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen.

0,1732 g Sbst.: 32,6 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{14}H_9O_5N_5$ Ber. N 21,17. Gef. N 21,40.

d) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 4,5-Dinitrophenanthrenchinon.

4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure, 4,5-Dinitro-9-oxyfluoren-9-carbonsäure.



Die Darstellung derselben aus dem 4,5-Dinitrophenanthrenchinon[1]) erfolgte genau in derselben Weise, wie diejenige der 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure aus dem 2,7-Dinitrophenanthrenchinon, und ich kann deshalb auf die S. 23 gemachten Angaben verweisen. Es ist nur zu bemerken, dass ersteres durch 10prozentige Kalilauge rascher verändert wird, als letzteres, so dass es sich beim Schütteln mit derselben innerhalb weniger Sekunden in eine grüne Masse verwandelt. Aus 5 g des Chinons erhält man auch hier etwa 0,8 g Säure.

Dieselbe bildet bräunlichgelbe Nädelchen und schmilzt bei ca. 140° unter Zersetzung.

0,2308 g Sbst.: 0,4515 g C_2O, 0,584 g H_2O.
0,1910 g Sbst.: 15,4 ccm N (23°, 745 mm).
$C_{14}H_8N_2O_7$ Ber. C 53,16 H 2,54 N 8,86.
Gef. C 53,38 H 2,80 N 8,80.

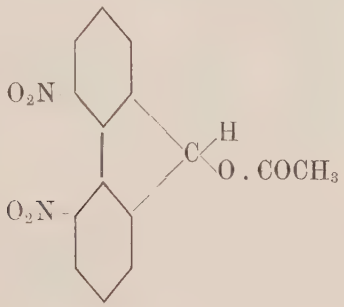
Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig in Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Aether, Aethyl-, Methylalkohol und Chloroform, sehr leicht in Aceton. Sämtliche Lösungen sind anfangs hellgelb und werden beim Stehen an der Luft rotgelb. Besonders deutlich und rasch tritt dieser Farbenumschlag bei der Acetonlösung ein. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Säure zunächst gelöst, dann aber rasch zersetzt, so dass sich aus der Lösung hellgelbe Flocken abscheiden. In Alkalihydroxyden und Alkalicarbo-

1) Es wurde nach der Vorschrift von J. Schmidt und A. Kämpf Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3739 [1903] bereitet.

naten löst sich die Säure mit gelber Farbe.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur mit rotgelber Farbe aufgenommen. Erwärmt man die rotgelbe Lösung, so wird sie tief purpurrot, die Färbung bleibt erhalten, auch wenn man sie bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch, und kann mit Vorteil zur Unterscheidung der Säure von den vorstehend beschriebenen Säuren benützt werden.

Acetylderivat des 4,5-Dinitrofluorenalkohols, 4,5-Dinitro-9-acetoxyfluoren.



Es entsteht aus der 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure in guter Ausbeute, wenn man dieselbe mit Essigsäureanhydrid erhitzt, und dabei die Luft sorgfältig ausschliesst, so dass keine Oxydation des intermediär entstehenden Alkohols eintreten kann.

2 g der Säure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Durchleiten von Wasserstoffgas auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie sich vollständig gelöst haben. Zur Beendigung der Reaktion wird 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids abdestilliert. Das beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Acetylderivat wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Es bildet weisse Nadeln, welche bei 220—221° schmelzen.

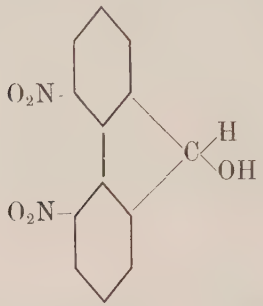
0,1770 g Sbst.: 0,3704 g CO_2, 0,0530 g H_2O

0,1423 g Sbst.: 11,8 ccm N (23,5°, 745 mm).

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 57,32 H 3,18 N 9,13.

Gef. C 57,06 H 3,33 N 9,13.

4,5-Dinitrofluorenalkohol.

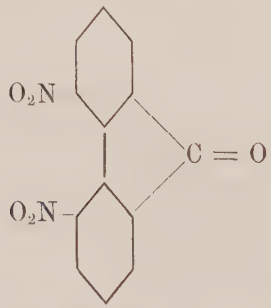


Wird erhalten durch Erhitzen des Acetylderivates mit konzentrierter Salzsäure, und krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 201—202° schmelzen.

0,1542 g Sbst.: 0,3223 g CO_2, 0,0420 g H_2O
0,1670 g Sbst.: 15,4 ccm N (26°, 742 mm).
$C_{13}H_8O_5N_2$ Ber. C 57,35 H 2,94 N 10,29
Gef. C 57,00 H 3,02 N 9,98.

Der Alkohol ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und zeigt ein recht charakteristisches Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Es löst sich in derselben bei gewöhnlicher Temperatur mit blutroter Farbe, die Lösung wird beim Erwärmen intensiv kirschrot.

4,5-Dinitrofluorenon.



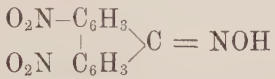
Wenn man die Zersetzung der 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid nicht unter Ausschluss, sondern bei Gegenwart von Luft vornimmt, so oxydiert sich der zunächst entstehende 4,5-Dinitrofluorenalkohol sogleich; man erhält deshalb nicht, wie beim Arbeiten im Wasserstoffstrom, das Acetylderivat des Alkohols, sondern das 4,5-Dinitrofluorenon.

2 g der Säure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der braungelben Lösung scheidet sich schon in der Hitze die Hauptmenge des gebildeten Ketons in Gestalt von gelben Nadeln ab. Den Rest desselben erhält man durch Einengen der Mutterlauge. Wegen der geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte die Verbindung nicht umkrystallisiert werden, und ich beschränkte mich darauf, sie zur Reinigung mit Eisessig auszukochen.

9,1424 g Sbst.: 0,3030 g CO_2, 0,0320 g H_2O
0,1880 g Sbst.: 17,2 ccm N (22°, 743 mm).
$C_{18}H_6O_5N_2$ Ber. C 57,77 H 2,22 N 10,37
Gef. C 58,00 H 2,51 N 10,12.

Das 4,5-Dinitrofluorenon färbt sich beim Erhitzen von 330° ab allmählich dunkel, und ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt es dasselbe charakteristische Verhalten, wie die 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure. Man erhält zunächst eine rotgelbe Lösung, die beim Erwärmen tief purpurrot wird.

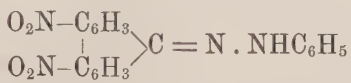
Oxim des 4,5-Dinitrofluorenons.



Wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 4,5-Dinitrofluorenons mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Es krystallisiert aus Alkohol in braungelben Nadeln, die bei 267—268° schmelzen.

0,1382 g Sbst.: 18,2 ccm N (21°, 747 mm)
$C_{13}H_7O_5N_3$ Ber. N 14,73. Gef. N 14,73.

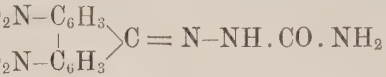
Phenylhydrazon des 4,5-Dinitrofluorenons.



Durch Kochen des Ketons mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension dargestellt, bildet ziegelrote Nädelchen, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen.

0,1376 g Sbst.: 19,4 ccm N (21°, 736 mm).
$C_{19}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 15,55. Gef. N 15,54.

Semicarbazon des 4,5-Dinitrofluorenons.



Man erhält es durch Kochen des Ketons mit Semicarbazidchlorhydrat, ebenfalls in alkoholischer Suspension, in hellgelben Nadeln, die bei 288° unter Zersetzung schmelzen.

0,1378 g Sbst.: 26,6 ccm N (22°, 740 mm).

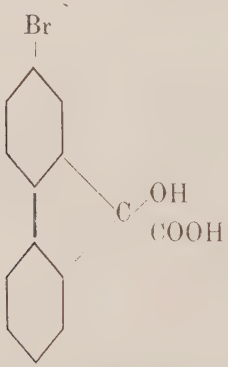
$C_{14}H_9O_5N_5$ Ber. N 21,40. Gef. N 21,26.

II. Kapitel.

Ueberführung von Brom- und Bromnitroderivaten des Phenanthrenchinons in Brom- und Bromnitroderivate des Fluorens.

a) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Bromphenanthrenchinon.

2-Bromdiphenylenglykolsäure.



Das 2-Bromphenanthrenchinon wird von 10prozentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erst beim Erwärmen mit derselben auf 80—90° erfolgt Bildung der 2-Bromdiphenylenglykolsäure, und zwar in bemerkenswert glatter Weise.

Man erwärmt 2 g reines 2-Bromphenanthrenchinon[1]) mit 200 ccm 10prozentiger Kalilauge auf 80—90°, bis eine fast klare Lösung vorliegt[2]), filtriert durch Glaswolle, und übersättigt das abgekühlte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich die 2-Brom-

1) Es wurde dargestellt nach den Angaben von J. Schmidt und E. Junghans, Ber. **37**, 3558 [1904].

2) Das 2-Bromfluorenon, das sich bildet, bleibt ungelöst.

diphenylenglykolsäure in weissen Nadeln ab, welche sorgfältig ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet werden.

0,1594 g Sbst.: 0,3164 g CO_2, 0,0440 g H_2O

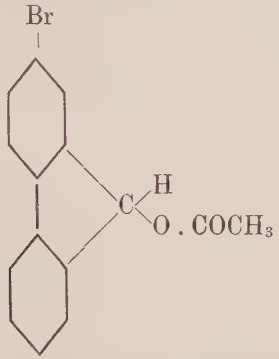
0,3533 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 11,55 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ lösung.

$C_{14}H_9BrO_3$ Ber. C 55,08 H 2,95 Br 26,23

Gef. C 54,79 H 3,06 Br 26,45.

Die Säure schmilzt bei 213° unter Zersetzung. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Aethyl-, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und sehr schwer in kaltem Wasser. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen aber mit intensiv blaugrüner Farbe gelöst. Ihre Lösungen in Alkali sind farblos.

Acetylderivat des 2-Bromfluorenalkohols.



Man erhält es durch Erwärmen der Säure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (10 ccm) auf dem Wasserbade (1 Stunde) unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff. Zur Isolierung des Produktes wird das Essigsäureanhydrid durch Kochen mit viel Alkohol möglichst vollständig zerstört, und der so entstandene Essigäther abgedampft. Das Acetylderivat hinterbleibt als Oel, welches innerhalb zweier Tage zu weissen Krystallwarzen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farnkrautähnlichen Gebilden. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 70—72° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

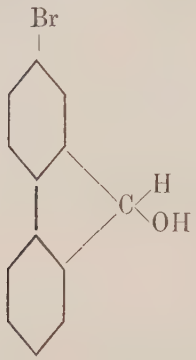
0,1604 g Sbst.: 0,3478 g CO_2, 0,0544 g H_2O

0,3171 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 10,50 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ lösung.

$C_{15}H_{11}O_2Br$ Ber. C 59,40 H 3,63 Br 26,40

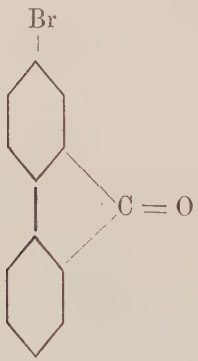
Gef. C 59,14 H 3,76 Br 26,49.

2-Bromfluorenalkohol.



Entsteht bei Verseifen des Acetylderivates mittelst konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze. Er schwimmt zunächst auf der heissen Salzsäure als Oel, das beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in weissen Nadeln, die bei 100 —102° schmelzen.

2-Bromfluorenon.



Wenn man 2-Bromphenanthrenchinon mit 10 prozentiger Kalilauge längere Zeit zum Sieden erhitzt, so wird die intermediär entstehende 2-Bromdiphenylenglykolsäure sogleich weiter zersetzt, und man erhält das 2-Bromfluorenon.

3 g 2-Bromphenanthrenchinon wurden mit 300 ccm 10 prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das rote Chinon geht zunächst in Lösung, und alsbald scheidet sich aus derselben eine grüne Masse ab. Dieselbe wird abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen, wobei sie sich allmählich gelb färbt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig stellt das 2-Bromfluorenon gelbe Nadeln dar, welche bei 134° schmelzen.

0,1584 g Sbst.: 0,3493 g CO_2, 0,0414 g H_2O

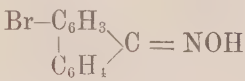
0,3217 g Sbst, erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 12,50 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$lösung.

$C_{13}H_7OBr$ Ber. C 60,23 H 2,70 Br 30,88

Gef. C 60,14 H 2,90 Br 31,23.

Es löst sich ziemlich leicht in Aether, Aethyl-, Methylalkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit schmutzigbrauner Farbe aufgenommen, beim Erwärmen nimmt die Farbe der Lösung an Intensität zu. Ueber die Darstellung desselben durch Bromieren von Fluorenon siehe S. 54.

Oxim des 2-Bromfluorenons.

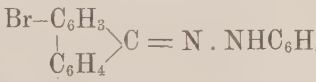


0,4 g 2-Bromfluorenon werden mit 25 ccm Alkohol und der konzentrierten wässerigen Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat vermischt, die Mischung wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhält eine gelbe Lösung, die auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt wird. Beim Erkalten der eingeengten Lösung krystallisiert das Oxim in gelben Nädelchen aus, die sogleich analysenrein sind. Es schmilzt bei 194—195°.

0,2346 g Sbst.: 10,5 ccm N (18,5°, 746 mm).

$C_{13}H_8ONBr$ Ber. N 5,10. Gef. N 5,06.

Phenylhydrazon des 2-Bromfluorenons.

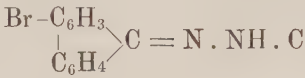


Entsteht beim Erhitzen des 2-Bromfluorenons mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension. Man erhält eine rote Lösung, aus der sich nach starkem Einengen das Hydrazon beim Erkalten in ziegelroten Nädelchen abscheidet. Es schmilzt bei 148°.

0,1173 g Sbst.: 8,2 ccm N (16°, 748 mm)

$C_{19}H_{13}N_2Br$ Ber. 8,02 Gef. N 8,01.

Semicarbazon des 2-Bromfluorenons.



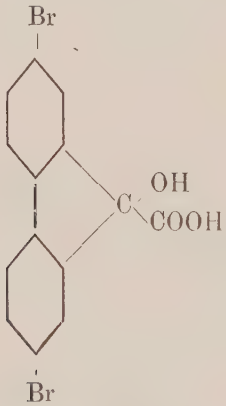
Die Suspension von 0,3 g 2-Bromfluorenon in 25 ccm Alkohol wurde mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und dann abgekühlt. Das Semicarbazon schied sich in gelben Flocken ab, die bei ca. 235° schmolzen.

0,1208 g Sbst.: 14,0 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{14}H_{10}ON_3Br$ Ber. N 13,18. Gef. N 13,29.

b) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2,7-Dibromphenanthrenchinon.

2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure.



Das 2,7-Dibromphenanthrenchinon kann durch wässerige Kalilauge je nach den Versuchsbedingungen in 2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure, oder aber in 2,7-Dibromfluorenon übergeführt werden. Die Gewinnung der Säure gestaltet sich folgendermassen:

2 g 2,7-Dibromphenanthrenchinon werden mit 200 ccm 20prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade digeriert. Das Chinon färbt sich dabei rotbraun und geht zum geringen Teil in Lösung. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird an der Saugpumpe filtriert. Der Rückstand ist der Hauptsache nach unverändertes 2,7-Dibromphenanthrenchinon. Das alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei die 2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure als weisser, ausserordentlich fein pulveriger Niederschlag ausfällt, der

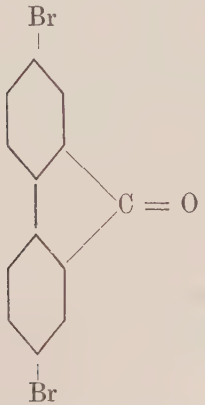
abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Weisse Nädelchen, die bei ca. 280° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1127 g Sbst.: 0,1897 g CO_2, 0,0237 g H_2O.

$C_{14}H_9O_3Br_2$ Ber. C 43,75 H 2,08

Gef. C 43,85 H 2,33.

2,7-Dibromfluorenon.



Die Verbindung, die schon seit längerer Zeit unter dem Namen β-Dibromfluorenon bekannt ist [1]), bildet sich beim Kochen des 2,7-Dibromphenanthrenchinons mit Kalilauge, wobei die intermediär entstehende 2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure sogleich weiter zersetzt wird.

2 g 2,7-Dibromphenanthrenchinon werden mit 200 ccm 10prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde lang gekocht. Das rote Keton verwandelt sich in einen grünen Brei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Aus dem alkalischen Filtrat scheiden sich beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ganz geringe Mengen der 2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure ab. Der grüne Rückstand wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wobei er sich allmählich wieder rot färbt (grünes 2,7-Dibromphenanthrenchinhydron verwandelt sich durch Oxydation mittelst des Luftsauerstoffs in rotes 2,7-Dibromphenanthrenchinon). Nach dem Trocknen wird die rote Masse mit 500 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 1,3 g unverändertes 2,7-Dibromphenanthrenchinon, welches in Eisessig ausserordentlich schwer löslich ist, ungelöst bleiben. Aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten

1) Holm, Ber. **16**, 1081 [1883]. A. Werner, Ber. **37**, 3029 [1904].

eine weitere geringe Menge 2,7-Dibromphenanthrenchinon ab. Das Filtrat hievon wird auf ein kleines Volumen eingeengt. Aus der so konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das 2,7-Dibromfluorenon in gelben Nadeln ab, die bei 202° schmelzen.

0,1868 g Sbst.: 0,3136 g CO_2, 0,0352 g H_2O

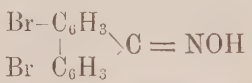
0,1748 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 10,3 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$lösung.

$C_{13}H_6OBr_2$ Ber. C 46,15 H 1,79 Br 47,33

Gef. C 46,32 H 2,09 Br 47,14.

Grössere Mengen des 2,7-Dibromfluorenons können selbstverständlich nach diesem Verfahren nicht gewonnen werden. Man erhält sie aber, wie später näher ausgeführt wird, leicht durch direktes Bromieren von Fluorenon. Ich habe von der Verbindung, deren Konstitution bisher nicht bekannt war, noch folgende Derivate dargestellt.

Oxim des 2,7-Dibromfluorenons.

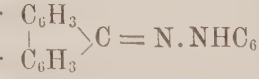


Man erhitzt die alkoholische Suspension des 2,7-Dibromfluorenons so lange mit der konzentriert wässerigen Lösung der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat, bis eine klare Lösung vorliegt. Nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Alkohols krystallisiert aus der konzentrierten Lösung das Oxim in hellgelben Nädelchen. Es schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

0,1569 g Sbst.: 5,8 ccm N (18,5°, 745 mm).

$C_{13}H_7ONBr_2$ Ber. N 3,96. Gef. N 4,17.

Phenylhydrazon des 2,7-Dibromfluorenons,



durch Erhitzen des 2,7-Dibromfluorenons mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension dargestellt, bildet prächtig orangerote, glänzende Nadeln und schmilzt bei 192—193°.

0,2247 g Sbst.: 13,2 ccm N (18,5°, 744 mm).

$C_{19}H_{12}N_2Br_2$ Ber. N 6,54. Gef. N 6,62.

Semicarbazon des 2,7-Dibromfluorenons,

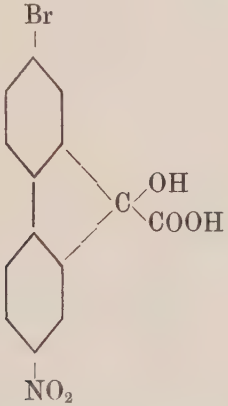
in analoger Weise mittelst Semicarbazidchlorhydrat dargestellt, erscheint in hellgelben Nädelchen, zersetzt sich beim Erhitzen allmählich von 240° ab, und ist bei 350° noch nicht flüssig.

0,1442 g Sbst.: 14 ccm N (19,5°, 734 mm).

$C_{14}H_9ON_3Br_3$ Ber. N 10,63 Gef. N 10,88.

c) Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon.

2-Brom-7-nitrodiphenylenglykolsäure.



Dieselbe wird erhalten durch Erhitzen des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons [1]) mit der hundertfachen Menge 10prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade. Aus der tief braunen Flüssigkeit scheidet sie sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure in braunen Flocken ab. Dieselben werden abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die trockene Säure bildet ein rotbraunes Pulver, das sich beim Erhitzen von ca. 160° ab allmählich zersetzt und schliesslich bei 230° unter stürmischer Gasentwicklung verflüssigt.

0,1772 g Sbst.: 0,3134 g CO_2, 0,0422 g H_2O

0,1970 g Sbst.: 7,4 ccm N (20°, 729 mm).

$C_{14}H_8O_5NBr$ Ber. C 48,00 H 2,28 N 4,00

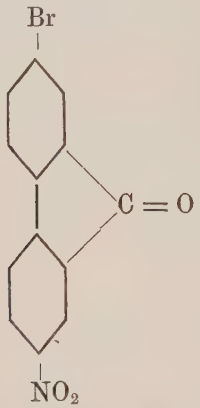
Gef. C 48,23 H 2,64 N 3,97.

1) Die Methode zur Darstellung des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons, die bisher noch nicht veröffentlicht worden ist, verdanke ich einer gütigen Privatmitteilung von Herrn Dr. J. Schmidt.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Methyl-, Aethylalkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Benzol.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rotbrauner Farbe gelöst, die Lösung wird beim Erwärmen violett.

2-Brom-7-nitrofluorenon.



Man erhält es durch Kochen des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons mit Kalilauge, bequemer durch Nitrierung des 2-Bromfluorenons.

1) Gewinnung aus 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon.

3 g 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon werden mit 300 ccm 10-prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das orangefarbene Chinon verwandelt sich in eine dunkelbraune Masse. Dieselbe wird nach dem Erkalten abfiltriert und mit 400 ccm Eisessig ausgekocht. Hiebei geht das 2.7-Bromnitrofluorenon in Lösung, während der grösste Teil des braunen Produktes[1]) ungelöst bleibt. Die Eisessiglösung wird auf 20 ccm eingeengt; beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheidet sich das 2-Brom-7-nitrofluorenon in gelben Nadeln ab, welche unter vorhergehendem Erweichen bei ca. 230° schmelzen.

2) Darstellung aus 2-Bromfluorenon.

5 g 2-Bromfluorenon werden mit 150 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Bromfluorenon geht allmählich in Lösung, und

1) Es wurde nicht weiter untersucht.

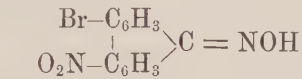
man erhält eine rotgelbe Flüssigkeit. Sie wird in zwei Liter Wasser gegossen, wobei sich das Nitroprodukt als hellgelber Niederschlag abscheidet. Man krystallisiert es wiederholt aus Eisessig um, und erhält es so in hellgelben Nadeln, von dem oben angegebenen Schmelzpunkt.

0,1300 g Sbst.: 0,2440 g CO_2, 0,0242 g H_2O
0,1722 g Sbst.: 7,4 ccm N (17°, 748 mm).
0,2444 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 8,1 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ lösung.

$C_{13}H_6O_3NBr$ Ber. C 51,31 H 1,97 N 4,60 Br 26,31
Gef. C 51,16 H 2,06 N 4,90 Br 26,63.

Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer in Aether, Methyl-, Aethylalkohol, Eisessig, Benzol, leichter in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur mit schwach rotgelber, beim Erhitzen mit intensiv rotgelber Farbe gelöst.

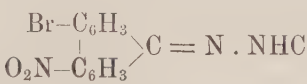
Oxim des 2-Brom-7-nitrofluorenons.



0,5 g 2-Brom-7-nitrofluorenon werden in alkoholischer Suspension mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 0,1 g Hydroxylaminchlorhydrat zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Es löst sich allmählich auf, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Oxim in gelben Warzen ab. Sie schmelzen bei 249° unter Zersetzung.

0,1586 g Sbst.: 12,2 ccm N (18,5°, 747 mm).
$C_{13}H_7O_3N_2Br$ Ber. N 8,77. Gef. N 8,70.

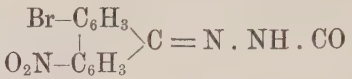
Phenylhydrazon des 2-Brom-7-nitrofluorenons,



durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 2-Brom-7-nitrofluorenons mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins bereitet, bildet rote Nadeln und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

0,1502 g Sbst.: 14,4 ccm N (19°, 744 mm).
$C_{19}H_{12}O_2N_3Br$ Ber. N 10,65. Gef. 10,78.

Semicarbazon des 2-Brom-7-nitrofluorenons.



Die alkoholische Suspension von 0,4 g 2-Brom-7-nitrofluorenon wurde mit der wässerigen Lösung von 0,4 g Semicarbazidchlorhydrat am Rückflusskühler erhitzt. Das Fluorenon löste sich zunächst auf, und nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des Semicarbazons aus der heissen Flüssigkeit. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit abgekühlt, das Semicarbazon abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Es bildet hellgelbe Nädelchen, und schmilzt noch nicht bei 350°.

0,1310 g Sbst.: 17,8 ccm N (18°, 753 mm)

$C_{14}H_9O_3N_4Br$. Ber. N 15,51. Gef. N 15,55.

Anhang.

Ueberführung des Phenanthrenchinons in Diphenylenglykolsäure.

Diese schon seit langer Zeit bekannte Reaktion wurde noch einmal einem genauen Studium unterzogen, um ein abschliessendes Urteil zu erhalten über den Einfluss, den die Substituenten auf den Uebergang von der Phenanthren- in die Fluorenreihe ausüben.

10 g Phenanthrenchinon wurden mit 1000 ccm 10-prozentiger Kalilauge zunächst bei gewöhnlicher Temperatur digeriert. Hiebei fand, zum Unterschied vom 2,7- und 4,5- Dinitrophenanthrenchinon, keine Einwirkung statt.

Hierauf wurde erwärmt. Erst bei 80° trat Reaktion ein, und nach halbstündigem Digerieren bei 80° war das Phenanthrenchinon fast vollständig in Lösung gegangen. Die rotbraune Lösung wurde durch Glaswolle filtriert, abgekühlt, und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es trat zunächst eine ölige gelbe Trübung auf, und erst nach mehrstündigem Stehen lag die Säure in Gestalt von gelben Blättchen vor. Ausbeute 7 g.

Die Säure schmolz, wie dies in der Literatur angegeben ist, bei 162° unter Zersetzung.

Von ihren sonstigen Eigenschaften ist insbesondere die verhältnismässig grosse Beständigkeit hervorzuheben.

0,5 g der Säure wurden in 400 ccm heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde am Rückflusskühler drei Stunden lang in leb-

haftem Sieden erhalten. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde die gesamte Menge der Säure unverändert zurückgewonnen.

Vergleicht man mit diesem Ergebnis das in den vorstehenden Kapiteln beschriebene Verhalten der nitrierten und bromierten Diphenylenglykolsäuren, so zeigt sich deutlich, dass durch den Eintritt von Brom sowie von Nitrogruppen in das Molekül der Diphenylenglykolsäure deren Beständigkeit erheblich verringert wird.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diphenylenglykolsäure.

Auch im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid unterscheidet sich die Diphenylenglykolsäure von ihren Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten. Sie wird nämlich beim Erwärmen mit demselben in ein Isomeres umgewandelt.

5 g reine Diphenylenglykolsäure vom Schmelzpunkt 162° wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Säure rasch in Lösung ging. Die gelbe Flüssigkeit wurde zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit viel Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und der entstandene Essigester abdestilliert. Es hinterblieb ein dickflüssiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen allmählich weisse Nadeln abschieden. Dieselben wurden abfiltriert und wiederholt mit kaltem Alkohol gewaschen. Sie schmolzen bei 212° und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Diphenylenglykolsäure vom Schmelzp. 162°.

0,1316 g Sbst: 0,3578 g CO_2, 0,0564 g H_2O

$C_{14}H_{10}O_3$ Ber. C 74,34 H 4,42

Gef. „ 74,15 „ 4,76

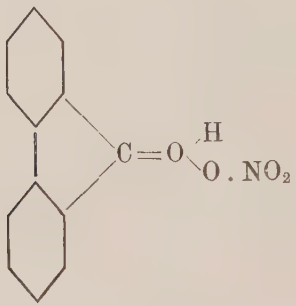
In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Säure schwerer löslich, wie die Diphenylenglykolsäure vom Schmelzp. 162°.

Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von Stereoisomerie vor, der jedoch nicht weiter von mir untersucht wurde.

III. Kapitel.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivate.

Fluorenonnitrat.



Aehnlich dem Phenanthrenchinon[1]) liefert auch das Fluorenon ein Nitrat, welches bisher nicht bekannt gewesen ist. Man erhält es am besten folgendermassen:

3 g Fluorenon [2]) werden mit 6 ccm auf 0° abgekühlter konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 übergossen. Das hellgelbe Fluorenon verwandelt sich fast augenblicklich in eine rotgelbe Masse, die fest zusammenbackt. Man zerdrückt dieselbe mit einem Glasstabe und lässt sie noch einige Stunden mit der Salpetersäure im Eisschrank stehen. Hierauf wird die Hauptmenge der Salpetersäure abgegossen und das Nitrat auf Ton gestrichen. Da das trockene Nitrat beim Liegen an der Luft allmählich wieder die chemisch gebundene Salpetersäure abspaltet, so ist es recht schwer, den Zeitpunkt zu erkennen, nach welchem das Produkt von der mechanisch anhaftenden Säure befreit ist. Aus diesem Grunde wurden für die zahlreichen Analysen, von denen ich nur zwei anführe, Substanzproben verwendet, welche verschieden lang auf Ton belassen waren.

Ueber die Ausführung der Analysen ist folgendes zu bemerken: Das rotgelbe Nitrat wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur einige Stunden in Berührung gelassen, wobei es, wie schon an der Farbenänderung des Produktes — es wird gelb — zu erkennen

1) Kehrmann und Mattisson, M., Ber. **35**, 343 [1902].

2) Die Darstellung desselben erfolgte nach den Angaben von Gräbe. Ann. **279**, 257.

ist, in Salpetersäure und Fluorenon zerfällt. Das Fluorenon wurde abfiltriert, ausgewaschen, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet, und dann gewogen. Im Filtrat wurde die Salpetersäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bestimmt. Wegen der eben angeführten Schwierigkeit, das Fluorenon vollständig zu trocknen, ohne dass es teilweise Zersetzung erleidet, konnten die so ausgeführten Analysen nur annähernde Resultate liefern. Immerhin lassen sie keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung die Zusammensetzung 1 Molekül Fluorenon + 1 Mol. Salpetersäure besitzt.

I. Das Produkt lag 2 Stunden auf dem Tonteller an freier Luft: 0,8000 g Sbst. gaben 0,1575 g HNO_3 und 0,6460 g Fluorenon.

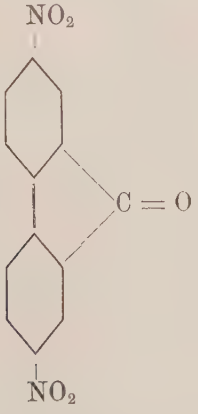
II. Das Produkt lag $1^1/_4$ Stunden auf dem Tonteller an freier Luft: 1,000 g Sbst. gaben 0,2268 g HNO_3 und 0,7550 g Fluorenon.

Berechnet für	$C_{13}H_8O.HNO_3$	%	HNO_3	25,9	%	$C_{13}H_8O$ 74,09
Gefunden	I	„		19,68	„	80,75
	II	„		22,68	„	75,50

Das bei diesen Analysen zurückgewonnene Fluorenon stellt eine leuchtend citronengelbe Masse dar, welche scharf bei 88° schmilzt, und bei der Verbrennung die für Fluorenon berechneten Zahlen liefert.

Das Fluorenonnitrat zeigt begreiflicherweise alle Reaktionen des Fluorenons, da es eben sehr leicht in Salpetersäure und Fluorenon zerfällt.

2, 7-Dinitrofluorenon.



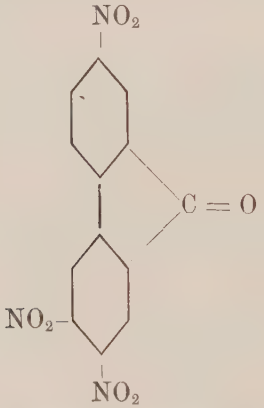
Die Verbindung entsteht, wie schon G. Schultz[1]) gefunden hat, wenn man Fluorenon mit rauchender Salpetersäure erwärmt.

1) G. Schultz, Ann. **203**, 104 [1880].

Da sich hiebei auch 2, 6, 7-Trinitrofluorenon bilden kann, so habe ich die Bedingungen, unter denen vorwiegend 2,7-Dinitrofluorenon entsteht, noch einmal genau ermittelt, und teile sie in nachfolgendem mit.

5 g Fluorenon werden mit 150 ccm roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht[1]); die Lösung wird noch warm in $^1/_2$ Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 220 ° und 250 °. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man daraus das 2, 7-Dinitrofluorenon in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 290 °. In den Eisessigmutterlaugen sind geringe Mengen des nachfolgend beschriebenen Trinitrofluorenons enthalten, deren Isolierung sich nicht lohnt.

2, 6, 7-Trinitrofluorenon.



Man erhält diese bisher unbekannt gewesene Verbindung in sehr guter Ausbeute durch Erhitzen von Fluorenon mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.

5 g Fluorenon werden mit einem Gemisch von 100 ccm roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 50 ccm konz. Schwefelsäure zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in Wasser gegossen, der entstandene braungelbe Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 7,8 g.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das Trinitrofluorenon in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 180 bis 181 ° schmelzen.

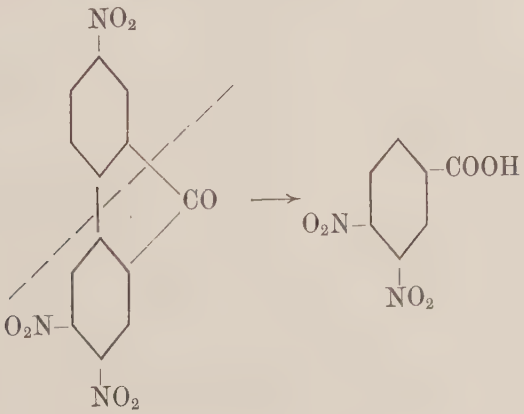
1) Kochkolben und Kühler sind durch einen am Kühlrohr angeschmolzenen eingeschliffenen Glasstopfen miteinander verbunden.

0,2199 g Sbst: 0,3991 g CO_2, 0,0356 g H_2O
0,1590 g Sbst: 19 ccm N (21,5°, 746 mm)
$C_{13}H_5O_7N_3$ Ber. C 49,52 H 1,59 N 13,33
Gef. „ 49,50 „ 1,79 „ 13,31.

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst; beim Erwärmen scheint Sulfurierung einzutreten; denn giesst man die erwärmte Flüssigkeit in Wasser, so entsteht ein weisser milchiger Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge mit gelber Farbe auflöst.

Konstitutionsbeweis für das 2,6,7-Trinitrofluorenon-Oxydation desselben zur 3,4-Dinitrobenzoësäure.

Das auf den vorstehenden Seiten geschilderte Verhalten des Fluorenons bei der Nitrierung liess sogleich vermuten, dass bei der Entstehung des Trinitrofluorenons intermediär 2, 7-Dinitrofluorenon sich bildet. Tatsächlich konnte das Trinitrofluorenon vom Schmelzp. 180—181° aus 2, 7-Dinitrofluorenon in der gleichen Weise erhalten werden, wie aus Fluorenon. Daraus folgte, dass von den drei Nitrogruppen zwei die Stellungen 2 und 7 einnehmen, und es blieb nur noch die der dritten zu ermitteln. Auch diese Aufgabe liess sich verhältnismässig einfach lösen: bei energischer Oxydation des Trinitrofluorenons mit Kaliumpermanganat resultierte 3, 4-Dinitrobenzoësäure. Somit steht die dritte Nitrogruppe in Orthostellung zu einer der beiden übrigen, und die in Frage kommende Verbindung ist als 2, 6, 7-Trinitrofluorenon anzusprechen.

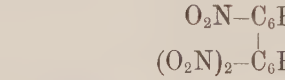


2 g Trinitrofluorenon werden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure fein verrieben, die Flüssigkeit wird allmählich mit 100 ccm Wasser versetzt, so dass eine dünnflüssige Paste entsteht. Dieselbe wird in einen geräumigen Kolben gespült, und unter Kochen am Rückflusskühler allmählich mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser versetzt. Aus der von ausgeschiedenem Braunstein abfiltrierten heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten gelblich weisse Nadeln ab. Sie schmelzen bei 165° und erweisen sich auch durch die sonstigen Eigenschaften und die Zusammensetzung als 3, 4-Dinitrobenzoësäure.

0,1143 g Sbst: 13,2 ccm N (16°, 748 mm).

$C_7H_4O_6N_2$ Ber. N 13,20 Gef. N 13,24.

Oxim des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons,



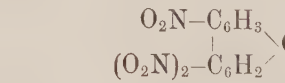
entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Trinitrofluorenons mit der konzentriert wässerigen Lösung der entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat.

Es krystallisiert aus Alkohol in fast weissen Nädelchen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

0,1377 g Subst: 21 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{13}H_6O_7N_4$ Ber. N 16,96 Gef. N 16,97

Phenylhydrazon des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons,

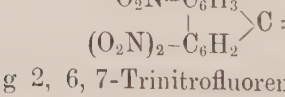


durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin in verdünnt salzsaurer Lösung bereitet, bildet glänzende, violette Blättchen, welche bei 276° unter Zersetzung schmelzen.

0,1738 g Sbst: 28 ccm N (23,5°, 740 mm).

$C_{19}H_{11}O_6N_5$ Ber. N 17,28 Gef. N 17,60.

Semicarbazon des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons.



0,4 g 2, 6, 7-Trinitrofluorenon wurden in 20 ccm Alkohol suspendiert, und mit einer wässerigen Lösung von 0,3 g Semicarbazid-

chlorhydrat drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Semicarbazon scheidet sich alsbald als hellgelbe Masse ab. Man filtriert noch heiss, reibt das Produkt zur Reinigung nochmals mit heissem Alkohol an, und wäscht mit Wasser nach. Das Semicarbazon schmilzt bei 299° unter Zersetzung.

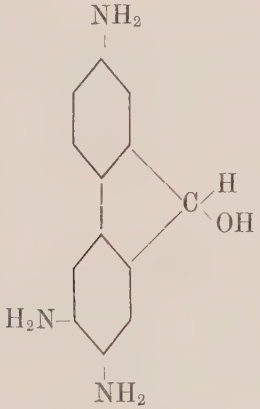
0,1242 g Sbst: 25 ccm N (23,5°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_7N_6$ Ber. N 22,58 Gef. N 22,38.

Reduktion des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons mit Zinn und Salzsäure.

Bei der Behandlung des 2, 6, 7-Trinitrofluorenons mit Zinn und Salzsäure werden sowohl die drei Nitrogruppen, als auch die Ketongruppe reduziert, und man erhält den 2, 6, 7-Triamidofluorenalkohol, welcher wegen seiner Unbeständigkeit nur in Gestalt von Salzen untersucht wurde.

2, 6, 7-Triamidofluorenalalkohol.



In die Suspension von 5 g 2, 6, 7-Trinitrofluorenon in 75 ccm rauchender Salzsäure werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 12 g Zinn (6 Atome) eingetragen. Die braungelbe Masse wird zunächst intensiv rot (Azo- und Azoxyverbindung) und man erhält schliesslich eine schwach rote salzsaure Lösung. Nach dem Eindampfen derselben auf dem Wasserbade wird der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, und die Lösung mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Dabei hinterbleibt

das Trichlorhydrat des 2, 6, 7-Triamidofluorenalkohols als schwach rötlich gefärbte, blätterige Masse.

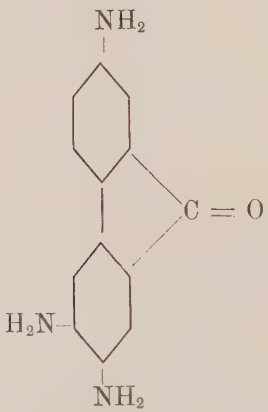
0,3174 g Sbst: 0,4040 g AgCl
0,1644 g Sbst: 18,8 ccm N (21°, 743 mm).
$C_{13}H_{16}ON_3Cl_3$ Ber. N 12,48 Cl 31,64
Gef. „ 12,78 „ 31,49.

Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 360°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Wasser, nicht in Alkohol.

Das Pikrat des 2, 6, 7-Triamidofluorenalkohols
$C_{13}H_{13}N_3O\,[C_6H_2(NO_2)_3OH]_3$
scheidet sich als gelber Niederschlag ab, wenn man die gesättigte wässerige Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Pikrinsäure ebenfalls in gesättigter wässeriger Lösung vermischt. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen allmählich von 175° ab.

0,1203 g Sbst: 19,2 ccm N (18°, 743 mm)
$C_{31}H_{22}O_{22}N_{12}$ Ber. N 18,38 Gef. 18,01.

2, 6, 7-Triamidofluorenon



Zerlegt man das vorstehend beschriebene Chlorhydrat unter Luftzutritt mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten, so gelangt man, weil der zunächst entstehende Triamidofluorenalkohol durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, zum Triamidofluorenon.

2 g des Chlorhydrates werden in konzentriert wässeriger Lösung mit der Lösung von 5 g Natriumbicarbonat in 60 ccm Wasser versetzt. Es fällt zunächst eine schwach rosa gefärbte Verbindung aus

wahrscheinlich der Triamidofluorenalkohol, die sich aber zusehends braun färbt, so dass sie nach dem Filtrieren und Auswaschen eine grünbraune Masse darstellt. Dieselbe wird im Vakuumexsiccator über Kalk getrocknet. Sie schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

0,1712 g Sbst: 0,4340 g CO_2; 0,1368 g Sbst: 0,0766 g H_2O
0,1238 g Sbst: 19 ccm N (18°, 746 mm).

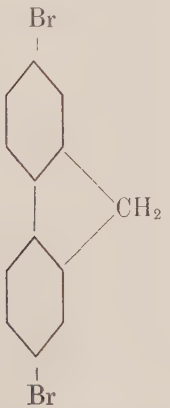
$C_{13}H_{11}ON_3$ Ber. C 69,33 H 4,88 N 18,66
Gef. „ 69,13 „ 5,43 „ 17,38

Es war nicht möglich, eine schärfer stimmende Analyse des Triamidofluorenons zu erhalten, weil sich dasselbe beim Trocknen selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Angesichts dieser leichten Veränderlichkeit habe ich von einer näheren Untersuchung der Verbindung abgesehen, und nur noch konstatiert, dass dieselbe beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure ein Chlorhydrat liefert, welches von dem des Triamidofluorenalkohols verschieden ist. Es bildet schwarze Blättchen, und ist in Wasser weniger löslich wie dieses.

IV. Kapitel.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Fluoren und Fluorenon.

2, 7 - Dibromfluoren



Diese Verbindung findet sich in der Literatur unter dem Namen β-Dibromfluoren beschrieben, die Stellung der beiden Bromatome in derselben war bisher nicht bekannt. Fittig und Schmitz[1])

1) Ann. 193, 137.

stellten sie dar durch Bromieren von Fluoren in Schwefelkohlenstofflösung. Ich habe sie durch Bromieren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Ausschluss des direkten Sonnenlichtes sehr glatt erhalten in weissen Tafeln, die bei 164° schmelzen.

0,1650 g Sbst: 0,2954 g CO_2, 0,0389 g H_2O
0,2850 g Sbst: 0,3307 g AgBr.
$C_{13}H_8Br_2$ Ber. C 48,70 H 2,47 Br 49,32
Gef. „ 48,91 „ 2,62 „ 49,38.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert die Verbindung in guter Ausbeute das bisher β-Dibromfluorenon[1]) genannte 2, 7-Dibromfluorenon vom Schmelzpunkt 202°, und daraus folgt mit Sicherheit die 2, 7-Stellung der Bromatome.

2, (6?), 7-Tribromfluoren vom Schmelzp. 200°.

Wenn man Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes bromiert, so entsteht nicht 2, 7-Dibromfluoren, sondern ein Tribromfluoren vom Schmelzp. 200°.

10 g reines Fluoren wurden in Chloroformlösung am Rückflusskühler erhitzt, und allmählich 39 g (8 Atome) Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zugefügt. Der Versuch wurde im Hochsommer ausgeführt, und der Apparat war im Freien so aufgestellt, dass der Kolben während der ganzen Dauer der Bromierung von der Sonne direkt beschienen wurde. Nach der Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wurde die Chloroformlösung abgekühlt, durch Schütteln mit Natronlauge von Brom befreit, über Chlorkalcium getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, eine feste, weisse Masse wurde mit Aether gewaschen, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so das Tribromfluoren in dicken, weissen Nadeln, die scharf bei 200° schmelzen.

0,2132 g Sbst: 0,3057 g CO_2, 0,0339 g H_2O
0,3242 g Sbst: 0,4504 g AgBr.
$C_{13}H_7Br_3$ Ber. C 38,70 H 1,75 Br. 59,55
Gef. „ 39,11 „ 1,78 „ 59,11.

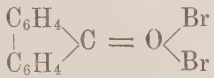
Bezüglich der Stellung der Bromatome im Tribromfluoren kann mit Sicherheit angegeben werden, dass zwei derselben die Stellen 2 und 7 einnehmen, und dass das dritte nicht die CH_2-Gruppe substituiert. Denn man erhält durch Oxydation desselben ein Tribromfluorenon, das sich auch aus 2, 7-Dibromfluorenon gewinnen lässt.

1) A. Werner und A. Egger, Ber. **37**, 3028 [1904].

1 g Tribromfluoren wurde in Eisessiglösung mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 2 g Chromsäure erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oxydationsprodukt abfiltriert, und aus Eisessig umkrystallisiert.

Es bildet gelbe Nadeln, und zeigt im Schmelzp. 180—181°, sowie in allen sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit einem Tribromfluorenon, welches, wie sogleich näher zu beschreiben ist, durch direkte Bromierung des 2, 7-Dibromfluorenons entsteht. Da in demselben das dritte Bromatom wahrscheinlich die Stellung 6 einnimmt, so liegt in dem Tribromfluoren vom Schmelzpunkt 200° wahrscheinlich das 2, 6, 7-Tribromfluoren vor. Ein Beweis konnte allerdings hiefür nicht erbracht werden.

Versuche zur Gewinnung des Fluorenondibromids.



Es wurde hiebei ähnlich verfahren wie bei der Darstellung des Phenanthrenchinondibromids[1]). Die Versuche lassen zwar keinen Zweifel darüber, dass das Fluorenon in ähnlicher Weise wie das Phenanthrenchinon Brom addiert. Indessen war es nicht möglich, das Dibromid in einigermassen reinem Zustande zu isolieren, da trotz aller Vorsichtsmassregeln neben Addition von Brom auch gleichzeitig Substitution durch dasselbe stattfindet. Ich beschränke mich darauf, von den vielen Versuchen nur einen näher zu schildern.

Die Mischung von 1 g Fluorenon mit 5 g fein gestossenem Eis wurde in einem weiten mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Gefäss allmählich unter fortwährendem Durchrühren mit 7 g Brom versetzt. Gleichzeitig wurde mit Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. Nach Entfernung des Gefässes aus der Kältemischung beginnt die Addition des Broms, daran zu erkennen, dass die Masse zu einem Kuchen von Dibromid zusammenbackt, während das Eis schmilzt. Die Reaktion ist in etwa einer Stunde beendigt. Man giesst das Wasser ab und streicht das Dibromid, eine rotbraune harte Masse, zur Befreiung von Wasser und überschüssigem Brom auf Ton.

Nach etwa einer Stunde stellt es ein hell rotbraunes Pulver dar, das unter Bromabspaltung sich zu zersetzen beginnt, und deshalb sogleich zur Analyse gebracht wird. Zu diesem Zwecke wird

1) J. Schmidt und E. Junghans, Ber. **37**, 3556 [1904].

1 g des Fluorenondibromids bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von wässeriger schwefliger Säure geschüttelt. Hiebei tritt Zerfall in Fluorenon und Brom ein, daran zu erkennen, dass die hell rotbraune Masse hellgelb, und dass ein Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Das hellgelbe Produkt wird quantitativ gesammelt und gewogen. Es ist aber kein reines Fluorenon, sondern mit 2-Bromfluorenon verunreinigt. Aus diesem Grunde ist auch der Analyse nur geringe Bedeutung zuzumessen.

1,7618 g Sbst: 1,0902 g Fluorenon.

$C_{13}H_8OBr_2$ Ber. % $C_{13}H_8O$ 52 Gef. 62.

Darstellung von 2-Brom- und 2,7-Dibromfluorenon aus Fluorenon.

Zur Gewinnung des 2-Bromfluorenons verfährt man folgendermassen:

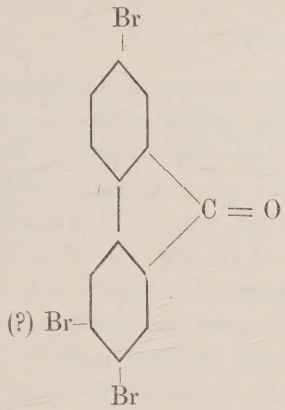
5 g Fluorenon werden mit 50 ccm Wasser und 6,7 g Brom (3 Atome) 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Befreiung von überschüssigem Brom mit schwefliger Säure verrieben, und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, bis es konstant bei 134° schmilzt. Ausbeute 2 g. Die so erhaltene Verbindung zeigt mit der aus 2-Bromphenanthrenchinon erhaltenen in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung.

Dass durch Bromierung von Fluorenon auch ein Dibromfluorenon erhalten werden kann, hat schon vor längerer Zeit Holm[1]) gefunden. Wie nunmehr erwiesen ist, liegt in demselben das 2,7-Dibromfluorenon vor, und man verfährt zu dessen Gewinnung folgendermassen:

3 g Fluorenon werden mit 50 ccm Wasser und 6,7 g Brom (5 Atomen) 10 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wird nach dem Verreiben mit schwefliger Säure zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Das resultierende 2,7-Dibromfluorenon schmilzt ebenso, wie das aus 2,7-Dibromphenanthrenchinon dargestellte, bei 202°.

1) Ber. **16**, 1081 [1883].

2,(6?),7-Tribromfluorenon.



Es entsteht ausser durch die bereits erwähnte Oxydation von Tribromfluoren durch weiteres Bromieren von 2,7-Dibromfluorenon.

3 g 2,7-Dibromfluorenon werden mit 50 ccm Wasser und 9 g Brom 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mittelst schwefliger Säure von überschüssigem Brom befreit, und wiederholt aus Eisessig umkrystallysiert. Man erhält so das Tribromfluorenon in hellgelben Nadeln, die bei 180 bis 181° schmelzen.

0,1680 g Sbst: 0,2302 g CO_2, 0,0212 g H_2O

0,2474 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 17,80 ccm $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$lösung.

$C_{13}H_5OBr_3$ Ber. C 37,41 H 1,19 Br. 57,55

Gef. „ 37,20 „ 1,39 „ 57,55

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Eisessig, Aether, Aethyl- und Methylalkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen mit schmutzig brauner Farbe gelöst.

Ueber die Konstitution des Tribromfluorenons lässt sich zufolge seiner Entstehung aus 2,7-Dibromfluorenon mit Sicherheit sagen, dass zwei von den Bromatomen die Stellungen 2 und 7 einnehmen. Bezüglich des dritten Bromatomes war nach Analogie des aus 2,7-Dinitrofluorenon entstehenden 2, 6, 7-Trinitrofluorenons zu schliessen, dass es die Stellung 6 einnehme.

Aus diesem Grunde wurde versucht, vom 2, 6, 7-Trinitrofluorenon aus auf dem bekannten Wege über die Amido- und Diazoverbin-

dung zum Tribromfluorenon zu gelangen. Diese Bemühungen scheiterten jedoch daran, dass sich das 2, 6, 7-Triamidofluorenon nur ausserordentlich schwer diazotieren liess.

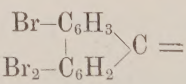
3 g Triamidofluorenon wurden in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst, die mit Eis gekühlte Lösung wurde allmählich mit 0,9 g Natriumnitrit (3 Moleküle) versetzt. Aus der Lösung schieden sich in grosser Menge braunschwarze Produkte ab, welche wohl durch Oxydation entstanden waren. Von denselben wurde abfiltriert, und das Filtrat mit einer Lösung von 10 g Kupferbromür in verdünnter Salzsäure versetzt. Es bildete sich ein geringer Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Kalilauge gewaschen wurde. Auf dem Filter blieb eine sehr geringe Menge einer braunen Substanz, welche aus Eisessig nicht krystallisiert werden konnte, also nicht das in Frage kommende Tribromfluorenon war.

Der Versuch, vom Tribromfluorenon durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° zum 2, 6, 7-Triamidofluorenon zu gelangen, verlief ebenfalls negativ, und das Tribromfluorenon konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Schliesslich wurde noch versucht, das Tribromfluorenon durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu einer gebromten Benzoësäure abzubauen. Auch das gelang nicht; das Tribromfluorenon wurde, in verdünnter Schwefelsäure suspendiert, selbst bei 24stündigem Erhitzen mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen.

Somit kann im Tibromfluorenon vom Schmelzpunkt 180—181° die Stellung 6 für das dritte Bromatom nur mit Vorbehalt angenommen werden, und ich bringe das durch die Bezeichnung 2, (6?), 7-Tibromfluorenon zum Ausdruck.

Oxim des 2, (6?), 7-Tribromfluorenons,

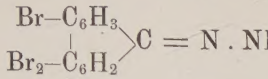


durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenons mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat hergestellt, bildet hellgelbe Nädelchen, und schmilzt bei 243° unter Zersetzung.

0,3264 g Sbst: 9,4 ccm N (21,5° 746 mm)

$C_{13}H_6ONBr_3$ Ber. N. 3,24 Gef. N 3,20.

Phenylhydrazon des 2,(6?), 7-Tribromfluorenons.

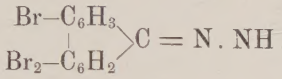


Es wird beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenons mit salzsaurem Phenylhydrazin in orangegelben Nädelchen erhalten, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

0,3100 g Sbst: 14,8 ccm N (20,5°, 750 mm).

$C_{19}H_{11}N_2Br_3$ Ber. N 5,52 Gef. N 5,38.

Semicarbazon des 2,(6?), 7-Tribromfluorenons.



Entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenons mit der wässerigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat. Hellgelbe Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen.

0,1740 g Sbst: 13,5 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{14}H_8ON_3Br_3$ Ber. N 8,86 Gef. N 8,88.